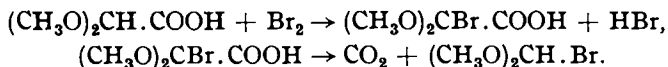


**2. Helmuth Scheibler und Hans-Joachim Schmidt:
Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs,
XIV. Mitteil.: Über Dimethoxy-brom-methan (Formylbromid-
dimethylacetal) und seine Umsetzung mit Triphenyl-methyl-
natrium.**

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 21. November 1935.)

Vor kurzem ist die Darstellung des dimeren Kohlenoxyd-diphenyl-acetals bei der Einwirkung von Triphenyl-methyl-natrium auf Diphenoxy-chlor-methan (Formylchlorid-diphenylacetal) beschrieben worden¹⁾. Letzteres entsteht beim Erhitzen von Diphenoxy-acetylchlorid unter Abspaltung von Kohlenoxyd. Da Dimethoxy- oder Diäthoxy-acetylchlorid aus den zugehörigen Säuren nicht dargestellt werden können, weil die eine der beiden Alkyloxy-Gruppen bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid durch Chlor ersetzt wird²⁾, so waren die aliphatischen Acetale der Formylhalogenide auf dem Wege, der zur Darstellung des Diphenyl-Derivates gedient hatte, nicht zu erhalten. Diese durch die Anwesenheit eines sehr reaktionsfähigen Halogenatoms ausgezeichneten Verbindungen lassen sich aber auf andere Weise gewinnen. Dimethoxy-essigsäure reagiert in Chloroform-Lösung beim Erwärmen im direkten Sonnenlicht sehr leicht mit Brom. Es erfolgt nicht nur Abspaltung von Bromwasserstoff, sondern auch von Kohlendioxyd, da die zunächst gebildete Dimethoxy-brom-essigsäure unbeständig ist und sofort in Dimethoxy-brom-methan übergeht:



Außer dem bei 55°/12 mm siedenden Dimethoxy-brom-methan wurde noch der bei 75°/12 mm siedende saure Oxalsäure-methylester erhalten. Seine Bildung erklärt sich durch Abspaltung von Methylchlorid aus der zunächst gebildeten Dimethoxy-brom-essigsäure:

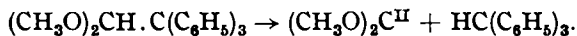


Zur Identifizierung wurde der saure Oxalsäure-methylester in sein schwerlösliches Kaliumsalz übergeführt.

Ebenso wie die entsprechende Phenoxy-Verbindung reagiert Dimethoxy-brom-methan leicht mit Triphenyl-methyl-natrium. Bei der in einer Stickstoff-Atmosphäre ausgeführten Reaktion findet wahrscheinlich zunächst Bildung von Triphenyl-acetaldehyd-dimethylacetal statt:



Dieses Acetal ist ebenso unbeständig wie das Diphenylacetal und zerfällt in die Spaltprodukte: Triphenyl-methan und Kohlenoxyd-dimethylacetal:



Triphenyl-methan konnte isoliert werden, während Kohlenoxyd-dimethylacetal nicht zu fassen war, da es mit dem als Lösungsmittel verwandten

¹⁾ H. Scheibler u. M. Depner, B. **68**, 2151 [1935].

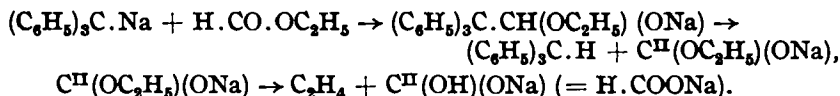
²⁾ B. Mylo, B. **44**, 3213 [1911]; Blaise u. Picard, Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 961 [1912].

Äther flüchtig ist. Es muß aber in der monomeren Form vorgelegen haben, da das dimere Produkt bei der Verseifung Glyoxylsäure hätte bilden müssen, deren Nachweis keine Schwierigkeiten macht (Löslichkeit des Phenyl-hydrazons in Lauge). Bei der Durchführung der Reaktion in einem hochsiedenden Lösungsmittel (z. B. Cymol) sollte sich Kohlenoxyd-dimethylacetal isolieren lassen.

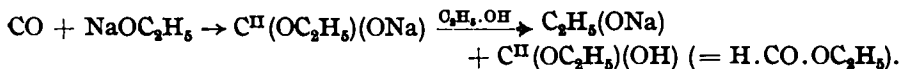
Mit der Verwendung des Diäthoxy-brom-methans³⁾ zur Gewinnung von Kohlenoxyd-diäthylacetal werden die zur Darstellung dieser Verbindung des zweiwertigen Kohlenstoffs unternommenen Untersuchungen wieder in Beziehung zu dem ursprünglich verwandten Ausgangsmaterial, dem Anlagerungsprodukt von Natriumäthylat an Ameisensäure-äthylester, das viel leicht als Natriumoxy-diäthoxy-methan, $\text{H.C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{ONa})$, zu formulieren ist, gebracht⁴⁾.

Die Existenz von Natriumoxy-äthoxy-methylen, $\text{C}^{\text{II}}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{ONa})$, dessen Bildung 1) bei der Abspaltung von Alkohol aus diesem Anlagerungsprodukt, 2) bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumäthylat und 3) bei der Einwirkung von Triphenyl-methyl-natrium auf Ameisensäure-äthylester angenommen worden war, ist noch strittig⁵⁾.

Nachdem nun die Unbeständigkeit der Acetale des Triphenyl-acetaldehyds feststeht, findet die zuletzt erwähnte Reaktion eine einleuchtende Erklärung:



Auch die bekannte Darstellung von Ameisensäure-äthylester aus Kohlenoxyd und Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat führt wahrscheinlich über Natriumoxy-äthoxy-methylen als Zwischenprodukt:



³⁾ Die Beschreibung dieser Verbindung erfolgt später.

⁴⁾ H. Scheibler, B. **60**, 554 [1927].

⁵⁾ F. Adickes u. Mitarb., B. **67**, 1438 [1934], **68**, 1138 [1935]. — Aus der ersten Mitteilung, in der meine Untersuchung über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumäthylat einer Nachprüfung unterzogen wird, ergibt sich, was durch meine Arbeiten schon festgestellt war, daß nämlich die Existenz von Natriumoxy-äthoxy-methylen durch analytische Methoden nicht bewiesen werden kann. In der zweiten Veröffentlichung wird die Nacharbeitung der von H. Cobler und mir (B. **67**, 314 [1934]) ausgeführten Untersuchung beschrieben (vergl. 3). Sie bringt keine neuen experimentellen Daten und bestätigt durchaus unsere Versuchs-Ergebnisse. Denn auch Adickes weist darauf hin, daß die Bildung von Triphenyl-methan nicht auf einen Zerfall von Ameisensäure-ester in Alkohol und Kohlenoxyd zurückzuführen ist. Da er als weiteres Reaktionsprodukt nur Natriumformiat erhalten konnte, so „glaubt er an eine Spaltung des Ameisensäure-esters durch Trityl-natrium in Äthylen und Natriumformiat“. Meines Erachtens ist die Annahme viel näherliegend, daß sich zunächst das in Äther lösliche Natriumoxy-äthoxy-methylen bildet, das aber, wie wir bereits erwähnt hatten, bald Spaltung in Äthylen und Natriumformiat erleidet, wofür letzteres als Niederschlag zur Abscheidung kommt. — Beim Natriumoxy-äthoxy-methylen hat man es allerdings mit einer weit weniger beständigen Verbindung zu tun, als ich ursprünglich vermutet hatte.

Da, wie Adickes gezeigt hat, völlig trocknes und reines Kohlenoxyd auf trocknes Natriumäthylat nicht einwirkt, so findet, wofür auch die Versuche mit Triphenyl-methyl-natrium sprechen, die Bildung von Natriumoxy-äthoxy-methylen nur in flüssiger Phase statt.

Beschreibung der Versuche.

Dimethoxy-essigsäure.

Aus Dichlor-essigsäure wurde zunächst Dimethoxy-essigsäure-methylester dargestellt⁶⁾. Zur Isolierung erwies es sich ebenso wie beim Diäthoxy-essigester⁷⁾ als vorteilhaft, nach dem Abdestillieren des Methylalkohols unter Verwendung einer hohen Fraktionierkolonne die Salze und harzartigen Nebenprodukte nicht mit Äther, sondern mit Petroläther auszufällen. Aus 103 g Dichlor-essigsäure wurden bei verschiedenen Ansätzen je 55–60 g (oder 51–56% d. Th.) Dimethoxy-essigsäure-methylester vom Sdp.₁₂ 60–61° erhalten.

33.5 g (0.25 Mol) Dimethoxy-essigsäure-methylester in 40 ccm Methylalkohol wurden mit methylalkohol. Natronlauge verseift, die aus 60 g Methylalkohol, 5.75 g Natrium (0.25 At) und 4.5 g Wasser (0.25 Mol) dargestellt war. Nach 1-tägigem Aufbewahren wurde der Methylalkohol unter vermindertem Druck abgedampft und das abgeschiedene, trockne Natriumsalz der Dimethoxy-essigsäure mit der berechneten Menge ätherischer Schwefelsäure zersetzt. Hierzu wurde das Salz mit Äther überschichtet und eine unter Eis-Kühlung hergestellte Lösung von 12.25 g (0.25 Äquiv.) konz. Schwefelsäure in 30 ccm Äther hinzugefügt. Zur vollständigen Umsetzung wurde das Produkt in einer Flasche mit Glasperlen unter öfterem Umschütteln 2 Tage stehengelassen. Nach dem Abfiltrieren vom Natriumsulfat wurden nach dem Abdampfen des Äthers, zuletzt im Vakuum, 25.7 g sirupöse Dimethoxy-essigsäure (85.7% d. Th.) erhalten.

Dimethoxy-brom-methan.

Zu 15.0 g (0.125 Mol) Dimethoxy-essigsäure in 30 ccm trockenem Chloroform wurden 20.0 g (0.125 Mol) Brom in 100 ccm Chloroform zugegeben und am Rückfluß-Kühler im Sonnenlicht zum Sieden erhitzt. Mit dem Kühler war eine mit Barythydrat gefüllte Vorlage verbunden, um zu beobachten, ob neben der Bromwasserstoff-Abspaltung auch eine solche von Kohlendioxyd eintrat. Dies war auch in der Tat der Fall, und nach etwa 1-stdg. Erhitzen war die Kohlendioxyd-Entwicklung beendet, während sich das Produkt hellgelb gefärbt hatte. Das Chloroform wurde an einer hohen Kolonne unter normalem Druck abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert. Bei 55°/12 mm ging das Dimethoxy-brom-methan als schwach gelbe Flüssigkeit über, die in der mit Eis- und Kochsalz gekühlten Vorlage erstarrte. Bei 15–20° war das Produkt flüssig. Ausbeute: 8.3 g (= 42,7 % d. Th.).

0.310 g Sbst.: 0.375 g AgBr.

$C_3H_7O_4Br$ (154.97). Ber. Br 51.57. Gef. Br 51.48.

Bei der Destillation blieb im Kolben ein Rückstand, aus dem beim weiteren Fraktionieren noch ein Destillat vom Sdp. 75°/12 mm übergang (2.5 g), das aus dem sauren Oxalsäure-methylester bestand. Beim Neutralisieren mit alkohol. Kalilauge fiel das schwer lösliche Kaliumsalz aus.

0.229 g Sbst.: 0.137 g K_2SO_4 .

$C_3H_5O_4K$ (142.12). Ber. K 27.51. Gef. K 26.85.

⁶⁾ B. Helferich u. A. Russe, B. 56, 762 [1923].

⁷⁾ A. Wohl u. M. Lange, B. 41, 3612 [1908].

Umsetzung von Dimethoxy-brom-methan mit Triphenyl-methyl-natrium.

Aus 10.0 g Triphenyl-chlor-methan und 400 g 1-proz. Natrium-amalgam wurde eine unter Stickstoff klar filtrierte Lösung von Triphenyl-methyl-natrium in Äther hergestellt. Ein Teil der Lösung wurde unter Stickstoff in eine Bürette gefüllt⁸⁾, hieraus 10 ccm entnommen und in Wasser einlaufen gelassen. Die sich dabei bildende Natronlauge wurde mit $n/_{10}$ -Salzsäure titriert und so der wirksame Natriumgehalt der Lösung bestimmt; 10 ccm Lösung verbrauchten 4.7 ccm $n/_{10}$ -Salzsäure. 350 ccm Lösung enthielten also 0.378 g Natrium, entsprechend 2.5 g Dimethoxy-brom-methan.

Zu 350 ccm der ätherischen Lösung von Triphenyl-methyl-natrium wurden also 2,5 g Dimethoxy-brom-methan in 20 ccm Äther unter Stickstoff allmählich zugegeben. Unter fortgesetztem Schütteln entfärbte sich plötzlich die rote Lösung und schlug in hellgelb um unter Abscheidung von Natriumbromid. Die weitere Verarbeitung erfolgte an der Luft. Die ätherische, filtrierte Lösung wurde unter vermindertem Druck bei 15—20° Badtemperatur eingedampft. Hierbei schieden sich alsbald Krystalle ab, die in Äther und in Benzol schwer löslich waren und als Triphenyl-methyl-peroxyd (Schmp. 183°) erkannt wurden (1.75 g). Nach dem Eindampfen der ätherischen Lösung befand sich zwischen diesen Krystallen noch ein gelbes Öl, welches, nachdem das Peroxyd durch Schütteln mit Luft in Gegenwart von wenig Äther vollständig ausgefällt worden war, mit kaltem Äther ausgewaschen wurde. Nach dem Verdampfen des Filtrates blieben Krystalle vom Schmp. 92° zurück. Nach dem Umlösen aus Benzol bildeten sich Krystalle vom Schmp. 72°. Es handelte sich also um Triphenyl-methan, das aus Benzol mit Krystall-Benzol fällt (1.6 g).

Zwischen den Krystallen von Triphenyl-methan befand sich noch ein gelbes Öl, das mit eiskaltem Methylalkohol herausgelöst wurde. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels blieb etwa 1.0 g einer braunen sirupösen Flüssigkeit zurück. Sie wurde mit wäßriger Salzsäure unter Zusatz von Alkohol und nach dem Abdampfen unter vermindertem Druck, Wiederaufnehmen in Wasser und Abstumpfen mit Natriumacetat mit essigsaurem Phenyl-hydrazin versetzt. Hierbei schied sich eine in Wasser, Natronlauge, Alkohol und Äther schwer lösliche, krystallisierte Verbindung ab (Schmp. 179°), die wahrscheinlich aus oxalsaurem Phenyl-hydrazin bestand⁹⁾.

⁸⁾ W. Schlenk u. R. Ochs, B. 49, 608 [1916]; J. Houbens Methoden d. Organ. Chemie, IV. Bd., S. 963 u. 974.

⁹⁾ Nachgewiesen bei der Umsetzung von Diäthoxy-brom-methan mit Triphenyl-methyl-natrium.