

Mitteilung aus den Chemischen Instituten der Universitäten Marburg
und Königsberg

Untersuchungen über Metallalkoholate und Orthosäureester, II

Über die thermische Zersetzung der Metallalkoholate und Orthosäureester

Von **Hans Meerwein** und **Elsa Geschke**

(Eingegangen am 12. Oktober 1936)

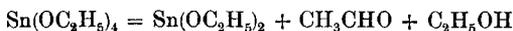
Im Verlaufe unserer Arbeiten über Metallalkoholate und Orthosäureester fanden wir, daß diese Verbindungen beim Erhitzen eine eigenartige Spaltung erleiden, die uns den Schlüssel für das Verständnis der reduzierenden Wirkung der Metallalkoholate geliefert hat. Wir möchten daher die Besprechung dieser Reaktion der folgenden Abhandlung, welche sich mit den reduzierenden Eigenschaften der Metallalkoholate und Orthosäureester befaßt, voranschicken.

Bei der Untersuchung des Stanniäthylats $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ fanden wir, daß dieses unschmelzbare Alkoholat beim Erhitzen für sich unter Abspaltung von Acetaldehyd und Crotonaldehyd zerfällt. Die weitere Verfolgung dieser Beobachtung ergab dann, daß eine analoge, aber eindeutiger verlaufende Zersetzung des Stanniäthylats schon beim Erhitzen in alkoholischer Lösung eintritt. Hierbei wird das Stanniäthylat zu Stannoäthylat reduziert. Zur genaueren Untersuchung dieser Reaktion wurden je 10 ccm einer etwa 10% igen Stanniäthylatlösung in Röhrchen eingeschmolzen, wobei die Luft, um Oxydationen zu vermeiden, durch Stickstoff ersetzt wurde. Die Röhrchen wurden auf verschieden hohe Temperaturen erhitzt und nach bestimmten Zeiten der Gehalt an entstandenem

Acetaldehyd und Stannoäthylat bestimmt¹⁾. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Nach Stdn.	125°		150°		170°	
	Proz. Acetaldehyd	Proz. Stannoäthylat	Proz. Acetaldehyd	Proz. Stannoäthylat	Proz. Acetaldehyd	Proz. Stannoäthylat
2	0,33	—	2,7	2,54	2,54	8,82
5	1,35	0,52	6,92	7,55	7,3	28,16
10	1,70	1,2	12,83	11,87	12,9	39,86

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, entstehen bei 125° und 150° annähernd äquivalente Mengen Stannoäthylat und Acetaldehyd. Der Reaktionsverlauf der Zersetzung von Stanniäthylat kann demnach durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Bei höherer Temperatur (170°) ist die Menge des titrierbaren Acetaldehyds viel geringer, als die Menge des entstandenen Stannoäthylats, was darauf beruht, daß der Acetaldehyd bei dieser Temperatur eine teilweise Kondensation erfährt, was sich durch das Auftreten einer Gelbfärbung der Lösungen zu erkennen gibt. Aus den erhitzten alkoholischen Lösungen des Stanniäthylats schieden sich schon in der Hitze, reichlicher beim Erkalten, große Krystalle von oktaedrischem Habitus aus, die sich bei der Untersuchung als Stanni-stannoäthylat erwiesen²⁾. In Anlehnung an die kürzlich von dem einen von uns mit Th. Bersin³⁾ beschriebenen komplexen Stannialkoholate wird man das Stanni-stannoäthylat folgendermaßen formulieren dürfen: $[\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]\text{Sn}^{\text{II}}$.

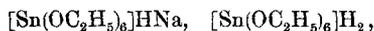
¹⁾ Der Acetaldehyd wurde mit Hydroxylaminchlorhydrat (vgl. Sieber, Chem.-Ztg. 45, 349), das Stannoäthylat durch Titration mit n/10-Eisenchlorid in stark salzsaurer Lösung in der Hitze unter Zusatz von Rhodankalium als Indikator bestimmt.

²⁾ Analyse des Stanni-stannoäthylats: 0,1707 g Subst.: 3,35 ccm n/5-Eisenchlorid. 0,2556 g Subst.: 0,1517 g SnO_2 .

$[\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]\text{Sn}^{\text{II}}$ Ber. Sn(2) 23,38 Sn(2+4) 46,77
Gef. „ 23,38 „ 46,74.

³⁾ Ann. Chem. 476, 113 (1929).

Noch bedeutend leichter als das Stanniäthylat, sonst aber in gleichem Sinne zerfällt das übersaure Natrium-Stanniäthylat von der Formel



dessen Bildung bei der Neutralisation alkoholischer Stanniäthylat-lösungen mit Natriumäthylat kürzlich beschrieben wurde¹⁾. Dies zeigen die Ergebnisse der folgenden Versuche, die im übrigen in vollkommen gleichartiger Weise wie beim Stanniäthylat ausgeführt wurden:

Nach Stdn.	125°		150°		170°		
	Proz. Acetaldehyd	Proz. Stannoäthylat	Proz. Acetaldehyd	Proz. Stannoäthylat	Proz. Acetaldehyd	Proz. Stannoäthylat	Proz. freigemachtes Na-äthylat
2	3,22	0,68	2,31	8,0	2,40	51,83	—
5	3,22	2,90	3,0	15,5	3,4	54,06	—
10	4,07	6,40	3,0	32,8	4,1	62,84	61,02

Ein Vergleich mit den beim Stanniäthylat gefundenen Zahlen läßt erkennen, daß das übersaure Natrium-Stanniäthylat etwa dreimal so rasch zerfällt wie das Stanniäthylat. Das entstehende Stannoäthylat hat nicht mehr wie das Stanniäthylat die Fähigkeit, mit dem Natriumäthylat zu einem komplexen Salz zusammenzutreten. Es wird also bei der Reaktion eine dem umgewandelten Stanniäthylat äquivalente Menge Natriumäthylat frei. In dem letzten bei 170° ausgeführten Versuch wurde die freigemachte Natriumäthylatmenge unter Verwendung von Thymolphthalein mit n/2-alkoholischer Salzsäure titriert. Die angegebenen Zahlen lassen die Äquivalenz zwischen gebildetem Stannoäthylat und freigemachtem Natriumäthylat erkennen. Dadurch, daß die Reaktion bei der Zersetzung des übersauren Natrium-Stanniäthylats alkalisch wird, ist es bedingt, daß die titrierbare Acetaldehydmenge der gebildeten Stannoäthylatmenge nicht äquivalent ist, da der Aldehyd durch das Alkali verharzt wird. Dies ist deutlich an dem Auftreten der Gelbfärbung der Lösung zu erkennen.

Eine Abscheidung von Zinn wurde in keinem Falle beobachtet, ein Beweis dafür, daß das Stannoäthylat unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen beständig ist.

¹⁾ a. a. O. S. 143.

Man wird annehmen dürfen, daß der leichtere Zerfall des übersauren Natrium-stanniäthylats gegenüber demjenigen des Stanniäthylats auf die Anhäufung von Äthylgruppen um das Zinnatom zurückzuführen ist. Die übersauren Calcium-, Aluminium- und Zinksalze des Stanniäthylats zeigen diesen leichteren Zerfall nicht, da sie im Gegensatz zu den Alkalisalzen in alkoholischer Lösung beim Erhitzen weitgehend in ihre Komponenten zerfallen.

Ähnlich wie das Stanniäthylat verhalten sich die Äthylate des 2-wertigen Kupfers, Nickels und Kobalts, des 3-wertigen Eisens, des 5-wertigen Antimons und des 4-wertigen Tellurs. Sie alle haben die Eigenschaft, beim Erhitzen für sich oder in alkoholischer Lösung mehr oder weniger leicht unter Abspaltung von Acetaldehyd zu zerfallen. In einzelnen Fällen wird der Acetaldehyd durch eine sekundäre Reaktion in Essigester oder Acetal verwandelt. Die Äthylate des Aluminiums, Siliciums, des 3-wertigen Antimons und des 2-wertigen Zinns zerfallen unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen nicht und werden erst bei hohen Temperaturen in anderer und meist wenig durchsichtiger Weise zersetzt¹⁾.

Mit der Abspaltung von Acetaldehyd aus den obengenannten Alkoholaten läuft in allen Fällen gleichzeitig eine Reduktion der Alkoholate einher. Ebenso wie das Stanniäthylat in Stannoäthylat geht das Eisen-3-äthylat in Eisen-2-äthylat, das Antimon-5-äthylat in Antimon-3-äthylat über. Die Äthylate des Kupfers, Nickels, Kobalts und Tellurs werden bis zu den Elementen reduziert. Bei den Alkoholaten derjenigen Elemente, bei denen eine Reduktion zu einem Alkoholat von niedriger Wertigkeitsstufe oder eine Reduktion zum Metall selbst nicht

¹⁾ Über die thermische Zersetzung der Aluminiumalkoholate vgl. Tischtschenko, Chem. Zentralbl. 1900, I, 585, des Calcium- und Barium-äthylats vgl. Destrem, Ann. chim. phys. (5) 27, 23 u. 29, des Zinkisobutylats Tolcatschew, Chem. Zentralbl. 1901, II, 1200. Sehr eigenartig verläuft die bei relativ niedriger Temperatur (190—200°) erfolgende Spaltung des Thalliumäthylats, bei der reichliche Mengen von Wasserstoff und Alkohol entstehen (Lamy, Ann. chim. phys. (4) 3, 388 (1864). Eine befriedigende Erklärung für diese Zersetzung konnte bisher nicht gefunden werden.

möglich ist, tritt, vorausgesetzt daß der Luftsauerstoff ausgeschlossen wird¹⁾, keine Abspaltung von Acetaldehyd ein. Im einzelnen ist zu den Versuchen noch folgendes zu bemerken:

Kupfer-, Nickel- und Kobalt-äthylat sind in Alkohol völlig unlöslich. Wir haben daher für unsere Versuche die kürzlich beschriebenen²⁾ komplexen Kupfer-, Nickel- und Kobalt-Aluminiumäthylate der Formel $[\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_2\text{Me}^{\text{II}}$ verwandt. Wir konnten dies tun, nachdem wir uns davon überzeugt hatten, daß das Aluminiumäthylat unter den eingehaltenen Bedingungen unverändert bleibt. Das Ergebnis der Erhitzungsversuche, die im übrigen in gleicher Weise wie beim Stanniiäthylat angegeben ausgeführt wurden, sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Temp. 150°

Nach Stdn.	Cu-Al-äthylat		Ni-Al-äthylat		Co-Al-äthylat	
	Proz. Acet- aldehyd	Proz. zersetzt Alkoholat	Proz. Acet- aldehyd	Proz. zersetzt Alkoholat	Proz. Acet- aldehyd	Proz. zersetzt Alkoholat
5	15,08	20,0	10,53	37,57	11,26	—
10	25,13	42,5	39,10	63,83	25,25	64,03

In den erhitzten Röhren hatte sich das Kupfer, Nickel und Kobalt in metallischer Form abgeschieden. Es wurde analytisch nachgewiesen, daß es sich um die Metalle und nicht etwa um Metallverbindungen handelt. Bei den Versuchen mit Kupfer-Aluminiumäthylat konnten in den erhitzten Lösungen mit Natronlauge in Gegenwart von Tartrat keine Cupro-ionen nachgewiesen werden. Der Zerfall des Kupfer-, Nickel- und Kobalt-äthylats geht also nach folgender Gleichung vor sich:



Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß das Nickel- und Kobaltäthylat etwa gleich schnell, das Kupferäthylat dagegen wesentlich langsamer zerfällt. Die titrierbare Aldehydmenge ist in allen Fällen geringer, als der zersetzten Menge des Metallalkoholats entspricht. Die Vermutung, daß der Acet-

¹⁾ Über die Entstehung von Acetaldehyd bei der Autoxydation der Metallalkoholate wird in der nachfolgenden Abhandlung berichtet.

²⁾ Ann. Chem. 476, 137 (1929).

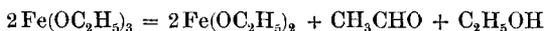
aldehyd unter der Einwirkung des Aluminiumäthylats in Essigester übergegangen sei, bestätigte sich nicht. Es muß also angenommen werden, daß der Aldehyd in anderer Weise verändert wird.

Das Ferriäthylat zersetzt sich außerordentlich leicht, schon beim Aufbewahren im Exsiccator unter Abspaltung von Acetaldehyd. Beim Erhitzen der unter Stickstoff eingeschmolzenen alkoholischen Lösungen von Ferriäthylat auf 125° scheiden sich tiefschwarz gefärbte gefiederte Krystalle ab, deren Natur wir noch nicht mit Sicherheit feststellen konnten. Unsere Vermutung, daß es sich um Ferri-Ferro-äthylat handelt, hat sich nicht als richtig erwiesen. Gleichzeitig wird Acetaldehyd abgespalten. Nach dem Erhitzen wurde der Rückgang an Ferriäthylat durch Titration mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung ermittelt. Das Ergebnis der Erhitzungsversuche ist in folgender Tabelle wiedergegeben:

Temp. 125°

Nach Stunden	Proz. umgewandeltes Ferriäthylat	Proz. Acetaldehyd
1		13
2	10,5	20
5		10

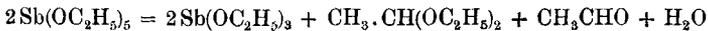
Der Prozentberechnung haben wir folgende Zerfallsgleichung des Ferriäthylats zugrunde gelegt:



Auffallend ist der Rückgang an Acetaldehyd; es ist anzunehmen, daß der Aldehyd beim längeren Erhitzen verharzt wird oder irgendeine andere Veränderung erleidet. Die Zersetzung des Ferriäthylats muß in seinen Einzelheiten noch durch weitere Versuche geklärt werden.

Das Antimonpentaäthylat, $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$, zersetzt sich schon bei der Destillation unter vermindertem Druck, teilweise auch schon beim längeren Aufbewahren, wobei ein intensiver Geruch nach Acetal bez. Paraldehyd auftritt. Diese beiden Substanzen lassen sich durch den Geruch schwer unterscheiden. Rasch und vollständig erfolgt die Zersetzung des Antimonpentaäthylats beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck und beim Kochen der alkoholischen Lösung. Bei der langsamen

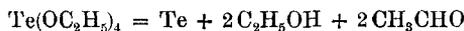
Zersetzungsdestillation erhielten wir aus 9,3 g Antimon-pentaäthylat: 1,63 g Acetal, 0,06 g Acetaldehyd, etwa 1,2 g Alkohol und 1,57 g Antimonigsäureester. Der Destillationsrückstand bestand aus einem Gemisch von Antimontrioxyd und Antimonpentoxyd. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die Zersetzung des Antimon-pentaäthylats nach folgender Gleichung vor sich geht:



Das bei der Reaktion entstehende Wasser zersetzt einen Teil des Antimon-pentaäthylats und des entstehenden Antimonigsäureesters unter Abspaltung von Alkohol zu den Oxyden, die im Rückstand bleiben.

Glatter noch verläuft die Zersetzung des Antimon-pentaäthylats beim Kochen desselben in alkoholischer Lösung. Beim 30-stündigen Kochen von 5 g Antimon-pentaäthylat in 50 ccm absolutem Alkohol unter Durchleiten von Wasserstoff wurden neben der berechneten Menge Acetaldehyd 1 g Acetal und 2,04 g Antimonigsäureester nachgewiesen.

Die Zersetzung des Tellur(4)äthylats bei der langsamen Destillation unter gewöhnlichem Druck verläuft nicht ganz durchsichtig. Als Spaltungsprodukte wurden zur Hauptsache Tellur und Alkohol erhalten; daneben entstand nur wenig Acetaldehyd. Acetal ließ sich nicht nachweisen. Wir hatten erwartet, daß das Telluräthylat nach folgender Gleichung zerfallen würde:



Eine Gegenüberstellung der hiernach berechneten und der tatsächlich gefundenen Reaktionsprodukte zeigt jedoch, daß der Zerfall zum erheblichen Teil in anderer Richtung verläuft. Angewandt wurden 18,2 g Telluräthylat, die Erhitzungstemperatur betrug 170—180°.

	Berechnet:	Gefunden:
Tellur	7,54 g	7,30 g
Acetaldehyd	5,20 g	0,37 g
Alkohol	5,33 g	7,30 g

Überraschend ist der große Fehlbetrag an Acetaldehyd. Es hat sich nicht aufklären lassen, worauf dieser Fehlbetrag zurückzuführen ist.

Der Zerfall des Telluräthylats erfolgt langsam schon beim Kochen der alkoholischen Lösung, unter gleichzeitiger Abscheidung von Tellur und Tellurdioxyd. Nach 52-stündigem Kochen einer 10%igen alkoholischen Telluräthylatlösung unter Durchleiten von Wasserstoff wurden 30% der nach der angegebenen Gleichung berechneten Menge Acetaldehyd abgespalten.

Nicht wesentlich durchsichtiger verläuft die Spaltung des Tellur(4)methylats. Auch hier wurde als Hauptprodukt Methylalkohol erhalten, daneben ließen sich nur sehr geringe Mengen Formaldehyd nachweisen.