

98. Helmuth Scheibler: Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs, II.: Über [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen und Kohlenoxyd-diäthylacetal.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 25. Januar 1927.)

In einer Mitteilung „Über die Anlagerung von Alkalialkoholat an Ameisensäure-ester“ befaßt sich F. Adickes¹⁾ mit der Überführung von Ameisensäure-äthylester in Kohlenoxyd-diäthylacetal, das ich als ersten Vertreter einer neuen Klasse von Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs vor Jahresfrist beschrieben habe²⁾. Ich erhielt diesen Körper aus [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen, $\text{Cl}^{\text{I}}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{ONa})$, durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Phosphoroxychlorid und Natriumäthylat. Gestützt auf die Resultate seiner Untersuchung des durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Ameisensäure-ester erhaltenen Produktes, bestreitet nun F. Adickes, daß meiner Ausgangssubstanz die angegebene Formel zukommt. Die von mir angeführten analytischen Daten (Natriumbestimmung) tut er mit dem Hinweise ab, daß der Körper eine Zersetzung erlitten haben müßte.

Ich beabsichtigte, über den Fortgang meiner Untersuchung nach einem gewissen Abschluß im Zusammenhang zu berichten. Durch die Behauptungen von F. Adickes sehe ich mich jedoch gezwungen, von meinen Beobachtungen so viel hier herauszugreifen, als zur Klarstellung erforderlich ist.

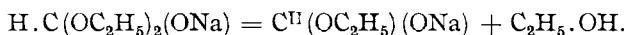
Die Differenzen zwischen den Beobachtungen von F. Adickes und mir erklären sich dadurch, daß er ein Produkt untersucht hat, das verschieden ist von dem, das mir zur Darstellung von Kohlenoxyd-acetal diente. Wie ich bereits in meiner ersten Mitteilung kurz erwähnte, entsteht bei der Einwirkung von Ameisensäure-äthylester auf in Äther suspendiertes Natriumäthylat zunächst ein z. T. in gut ausgebildeten Prismen krystallisierendes, farbloses Produkt, das F. Adickes als eine chemisch einheitliche Verbindung, als [Natrium-oxy]-diäthoxy-methan, $\text{H.C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{ONa})$, auffaßt.

Dieses krystallisierte Produkt verliert bereits beim Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator bei Zimmer-Temperatur sehr leicht Alkohol; vollständig wird die Alkohol-Abspaltung im Vakuum bei 40° . Gibt man nun unter Vermeidung von Luft-Zutritt Ameisensäure-ester zu, so erfolgt unter Erwärmung eine lebhafte Reaktion, während sich die Krystalle vor der Alkohol-Abspaltung ohne Temperatur-Erhöhung in Ameisensäure-ester lediglich teilweise lösen. Nach Entfernung des überschüssigen Esters durch Evakuieren gibt die zurückbleibende Krystallmasse wieder beim Erwärmen auf 40° Alkohol ab und reagiert dann von neuem mit Ameisensäure-ester. Schließlich erhält man nach mehrfacher Wiederholung dieser Operationen, wobei jedesmal eine Gewichtsabnahme des Reaktionsproduktes festzustellen ist, das reine [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen als eine schwach gefärbte, krystallinische Masse. Die Ermittlung der Ausbeute zeigte, daß eine vollständige Ausnutzung des Natriumäthylats zur Bildung dieses „Endproduktes der Reaktion von Natriumäthylat mit Ameisensäure-ester“ stattgefunden hatte³⁾.

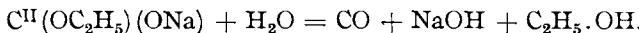
¹⁾ B. 60, 272 [1927]. ²⁾ B. 59, 1022 [1926].

³⁾ B. 59, 1030 [1926], Zeile 2: statt 88 g lies 96 g.

Die Alkohol-Abspaltung aus dem „primären Reaktionsprodukt“ und dessen Umwandlung in [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen setzt übrigens auch schon ein, wenn man ersteres mit Ameisensäure-ester stehen läßt. Daher besteht das „primäre Reaktionsprodukt“ auch nicht aus einer chemisch einheitlichen Verbindung ([Natrium-oxy]-diäthoxy-methan), sondern enthält stets einen gewissen Anteil an [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen, sowie an noch nicht in Reaktion getretenem Natriumäthylat. Ferner wird der abgespaltene Äthylalkohol zunächst an [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen oder an Natriumäthylat komplex gebunden werden. Doch auch wenn tatsächlich zunächst das Orthoester-salz vorhanden ist, so geht dies bei der geschilderten Behandlung vollständig in [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen über:



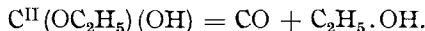
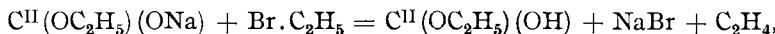
Das „primäre Reaktionsprodukt“ wird beim Stehen an der Luft allmählich braun, noch viel empfindlicher ist [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen gegenüber Sauerstoff. Bereits beim gelinden Erwärmen in Gegenwart von Luft — es genügt die beim Pulverisieren der Substanz im Mörser auftretende Temperatur-Erhöhung — erfolgt unter Abgabe stechender riechender Dämpfe eine völlige Zersetzung der Substanz zu einer dunkelbraunen, teer-artigen Masse. Beim Eintragen von [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen in Wasser tritt hydrolytische Spaltung ein unter Bildung von Kohlenoxyd, Natronlauge und Alkohol:



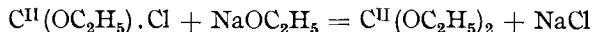
Ameisensäure-ester oder Natriumformiat werden dagegen nicht gebildet.

Hierdurch ist das [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen als ein Derivat des Kohlenoxyds, als eine Verbindung mit zweiwertigem Kohlenstoff, charakterisiert⁴⁾.

Man hätte vielleicht vermuten können, daß die Umwandlung von [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen in Kohlenoxyd-acetal sich durch Behandlung mit Äthylbromid bewirken ließe. Hierbei erfolgt zwar eine lebhafte Reaktion unter Bildung von Natriumbromid, doch entsteht kein Kohlenoxyd-acetal, sondern es bilden sich Äthylen, Kohlenoxyd und Äthylalkohol:



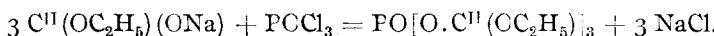
Dagegen gelang die Überführung des Methylensalzes in das Acetal des Kohlenoxyds auf dem Umwege über das Chlor-äthoxy-methylen, $\text{C}^{\text{II}}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{Cl}$, als dieses mit Natriumäthylat behandelt wurde:



Der Reaktionsverlauf, der zur Bildung von Chlor-äthoxy-methylen aus [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen führt, ist allerdings komplizierter, als ursprünglich angenommen wurde. Nur dem Zusammenwirken zweier, erst jetzt erkannter, zufälliger Umstände war es zu verdanken, daß damals überhaupt Kohlenoxyd-acetal erhalten wurde: Das im Überschuß angewandte

⁴⁾ Über eine weitere, in theoretischer Hinsicht interessante Darstellungsweise von [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen aus Natriumäthylat und Kohlenoxyd wird demnächst berichtet werden.

Phosphoroxychlorid war nämlich chlorwasserstoff-haltig, ferner blieb das Reaktionsgemisch nach Beendigung der Umsetzung über Nacht stehen, ehe die Behandlung mit Natriumäthylat vorgenommen wurde. Läßt man dagegen Phosphoroxychlorid, das durch Auskochen und Destillieren vom Chlorwasserstoff befreit ist, auf [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen einwirken, und behandelt man dann das Reaktionsprodukt sofort mit Natriumäthylat, so erhält man überhaupt kein Kohlenoxyd-acetal, sondern nur Phosphorsäure-triäthylester, wahrscheinlich unter Rückbildung von [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen. Wie festgestellt wurde, ist nach Zusatz von 1 Mol. Phosphoroxychlorid auf 3 Mol. Methylensalz die Reaktion beendet; sie nimmt also folgenden Verlauf:



Das so entstandene „gemischte Anhydrid von Phosphorsäure und Oxy-äthoxy-methylen“ setzt sich mit Natriumäthylat wie folgt um:



Es gelingt nun aber, das „gemischte Anhydrid“ mit Chlorwasserstoff in Chlor-äthoxy-methylen und Phosphorsäure aufzuspalten, und zwar bewirkt man dies dadurch, daß man in die Suspension des Anhydrids in Petroläther gasförmige Salzsäure einleitet und mehrere Stunden stehen läßt. Die von der sirupösen Phosphorsäure abgegossene, petrolätherische Lösung liefert nun mit Natriumäthylat das Diäthylacetal des Kohlenoxyds. Die Aufspaltung des „gemischten Anhydrids“ vollzieht sich offenbar in folgender Weise:



Der in der ersten Mitteilung enthaltenen Beschreibung des Kohlenoxyd-diäthylacetals ist vorläufig nichts hinzuzufügen⁵⁾.

F. Adickes will nun gefunden haben, daß das „primäre Reaktionsprodukt“ (von ihm als [Natrium-oxy]-diäthoxy-methan bezeichnet) bei der Behandlung mit Wasser Kohlenoxyd-acetal liefert⁶⁾. Diese Angabe, die, wenn sie zutreffend gewesen wäre, nicht nur eine neue Methode für die Gewinnung verschiedener Acetale des Kohlenoxyds bedeutet hätte, sondern auch in theoretischer Hinsicht mit Bezug auf die von H. Ziegner und mir beobachtete Keten-acetal-Spaltung⁷⁾ des „primären Reaktionsproduktes aus Essigester und Natriumäthylat“ von erheblichem Interesse gewesen wäre, habe ich nachgeprüft. Leider muß ich mitteilen, daß F. Adickes einer schweren Selbsttäuschung zum Opfer gefallen ist.

Zu 50 g in 200 ccm Äther suspendiertem „primärem Reaktionsprodukt“ wurde so viel zerkleinertes Eis gegeben (etwa 20 g), als zur Zersetzung eben erforderlich war. Alsdann entzog man der ätherischen Lösung den Alkohol durch mehrstündigiges Schütteln mit pulverisiertem Chlorcalcium und $1\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen des Filtrats über Natriumscheiben.

⁵⁾ Hr. W. A. Roth hatte die Liebenswürdigkeit, die Bestimmung der Verbrennungswärme des Kohlenoxyd-acetals zu übernehmen. Nach seiner Mitteilung besitzt die Substanz einen abnorm hohen Energie-Inhalt. Die Veröffentlichung der erhaltenen Werte wird erfolgen, wenn die Versuche mit weiteren Vertretern von Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs durchgeführt sind.

⁶⁾ Entsprechend der Reaktionsgleichung: $\text{H.C}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H.C}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

⁷⁾ B. 55, 789 [1922].

Beim sorgfältigen Fraktionieren aus einem Kolonnenkölbchen ging die Gesamtmenge der Flüssigkeit bei 35° über; im Kolben blieb nur ein fester Rückstand von Natriumäthylat, der nicht im geringsten den Geruch des Kohlenoxyd-acetals zeigte.

F. Adickes hat von seiner Substanz weder eine Analyse, noch die Bestimmung des spez. Gewichtes oder der Refraktion ausgeführt⁸⁾), allein aus dem Geruch schließt er auf Kohlenoxyd-acetal, ohne daß ihm aber ein Vergleichspräparat vorgelegen hat! Seine von 70—78° siedende Flüssigkeit bestand aus Äthylalkohol. Wenn er einen eigentümlichen Geruch wahrgenommen hat, so war sein Ausgangsmaterial schon z. T. zerstört (braun geworden). Dann gehen bei der Zerlegung mit Wasser Produkte der Autoxydation in den Äther über (Kondensationsprodukte von Acetaldehyd?). Der Irrtum von F. Adickes erklärt sich dadurch, daß er es versäumt hat, die ätherische Lösung genügend lange mit Chlorcalcium und alsdann mit Natrium zu behandeln.

Demnach fallen alle Spekulationen, die F. Adickes auf seinem vermeintlichen Befunde aufgebaut hat, in sich zusammen; doch auch die analytischen Angaben sind unbrauchbar: Selbst wenn das „primäre Reaktionsprodukt“ tatsächlich nur aus Natrium-diäthoxy-methan bestände, so müßte dieses mit Wasser (da der Zerfall unter Bildung von Kohlenoxyd-acetal nicht stattfindet) folgendermaßen gespalten werden:



Selbstverständlich wird je nach den Versuchs-Bedingungen ein mehr oder weniger großer Teil des Ameisensäure-esters verseift werden. Die ermittelten Mengen an „acidimetrisch titrierbarem“ und „nicht titrierbarem Natrium“ (entsprechend dem Natriumhydroxyd bzw. Natriumformiat) sind also ganz willkürlich und beweisen nichts.

Wenn F. Adickes mir brieflich seine Resultate mitgeteilt hätte, so würde ich ihn bereitwillig darüber aufgeklärt haben, weshalb seine Versuchs-Ergebnisse von den meinigen abweichen; seine Publikation und meine Erwiderung hätten sich alsdann erübrigkt.

Ich würde es sehr dankbar begrüßen, wenn Hr. F. Adickes, der allgemeinen Gepflogenheit entsprechend, mir die Weiterbearbeitung des von mir mit vieler Mühe erschlossenen Gebietes unbehindert überlassen würde; ich werde mich auf keinen Fall in meinen Untersuchungen nochmals stören lassen.

Bei der Ausführung der Versuche erfreute ich mich der Hilfe von Hrn. Dr. F. Rettig.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft spreche ich für ihre Unterstützung meinen verbindlichsten Dank aus.

⁸⁾ vergl. H. Scheibler, B. 59, 1031 [1926].