

62. Helmuth Scheibler und Gerhard Frikell: Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs, VII. Mitteil.: Über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumäthylat.

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

(Eingegangen am 23. Januar 1934.)

Wie in der IV. Mitteilung¹⁾ gezeigt wurde, lagert sich trocknes Kohlenoxyd an alkohol-freies Natriumäthylat unter hohen Drucken bereits bei 20° an. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde keine Propionsäure aufgefunden. Diese bildet sich erst bei höherer Temperatur (100° bzw. 190°) entsprechend folgender Reaktionsgleichung: $C_2H_5.ONa + CO \rightarrow C_2H_5.CO.ONa$ ²⁾.

Es ist bereits früher die Ansicht geäußert worden, daß sich bei niedriger Temperatur und hohem Druck Natriumoxy-äthoxy-methylen, eine Verbindung mit zweiwertigem Kohlenstoff bildet: $C_2H_5.ONa + CO \rightarrow C^{II}(OC_2H_5).ONa$. Um weitere Beweise für die Existenz dieser Verbindung zu erbringen, wurde das bei der Wiederholung des Versuches erhaltene Reaktionsprodukt analysiert. Es wurde der Natrium-Gehalt ermittelt, und zwar zunächst auf gravimetrischem Wege die Gesamt-Natrium-Menge, dann durch Titration gegen $n/10$ -Salzsäure der Alkali-Gehalt. Da letzterer etwa $2/3$ der Gesamt-Natrium-Menge betrug, so kann man schließen, daß das Natriumäthylat in diesem Betrage mit Kohlenoxyd nicht in Reaktion getreten war.

Um zu ermitteln, welche Säuren den in wäßriger Lösung neutral reagierenden Natriumsalzen (etwa $1/3$ der Menge) zu Grunde lagen, wurde, nachdem die qualitative Probe auf Ameisensäure ein positives Resultat ergeben hatte, diese quantitativ nach Franzen und Greve³⁾ bestimmt. Ferner wurde eine Probe mit verd. Schwefelsäure zersetzt, die flüchtigen Säuren mit Wasserdampf übergetrieben und titriert. Die ermittelte Acidität entsprach dem vorher festgestellten Gehalt an Ameisensäure. Auch ergibt der der Ameisensäure-Menge entsprechende Natrium-Gehalt gerade die Differenz aus Gesamt-Natrium-Gehalt und dem durch Titration festgestellten. Eine weitere flüchtige Säure (Propionsäure) ist also, wie bereits oben erwähnt, nicht gebildet worden. Da der Gesamt-Natrium-Gehalt des Reaktionsproduktes 30.93 % betrug, so konnte es sich nicht ausschließlich um ein Gemisch von Natriumäthylat (33.80 % Na) und Natriumformiat (33.82 % Na) handeln. Der niedrigere Natrium-Wert erklärt sich durch die Beimischung von Natriumoxy-äthoxy-methylen (23.95 % Na). Dieses geht bei der Zersetzung mit Wasser in Formiat über: $C^{II}(OC_2H_5).ONa + H_2O \rightarrow C^{II}(OC_2H_5).OH + NaOH \rightarrow H.COONa + C_2H_5.OH$. Daß es sich weiterhin nicht ausschließlich um ein Gemisch von Natriumäthylat (66.20 % OC_2H_5) und Natriumoxy-äthoxy-methylen (46.90 % OC_2H_5) handeln kann, folgt aus der Bestimmung des Äthoxyl-Gehaltes des Reaktionsgemisches, der zu 43.07 % ermittelt wurde.

Beim Aufbewahren des Präparates im Vakuum-Exsiccator nahm der Äthoxyl-Gehalt allmählich ab, wahrscheinlich infolge von Äthylen-Abspal-

¹⁾ H. Scheibler, B. **64**, 2914 [1931].

²⁾ vergl. Beilstein, Handbuch d. Organ. Chemie (4. Aufl.), II, 234.

³⁾ Beilstein, Handbuch d. Organ. Chemie (4. Aufl.) II, 13.

tung⁴⁾. Hierbei geht Natriumoxy-äthoxy-methylen in Natriumformiat über: $\text{C}^{\text{II}}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{ONa} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}^{\text{II}}(\text{OH})(\text{ONa}) \rightarrow \text{H}\cdot\text{COONa}$. Dieser Vorgang beginnt wahrscheinlich sofort, wenn der Kohlenoxyd-Überdruck nach dem Öffnen des Autoklaven aufhört. — Das Einwirkungsprodukt von Kohlenoxyd auf Natriumäthylat bestand demnach aus einem Gemisch von unverändertem Natriumäthylat, Natriumformiat und Natriumoxy-äthoxy-methylen.

Außerdem enthielten die längere Zeit aufbewahrten Präparate des Reaktionsgemisches noch eine andere Beimengung, denn sie lieferten Kohlensäure bei der Zersetzung mit Schwefelsäure. Ihre Menge war bei wenige Tage alten Präparaten gering (3 %), nahm aber zu, wenn das Reaktionsprodukt in trockener Luft längere Zeit aufbewahrt worden war. Auch ist die Kohlendioxyd-Menge von der Temperatur abhängig; denn bei einem Versuch, der im Sommer bei durchschnittlich 25° ausgeführt wurde, betrug der Kohlendioxyd-Gehalt nach etwa 3 Wochen sogar 8 %. — Die Kohlensäure wird wahrscheinlich aus äthylkohlensaurem Natrium entwickelt, das durch einen Autoxydations-Vorgang aus Natriumoxy-äthoxy-methylen entstanden ist: $\text{C}^{\text{II}}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{ONa} + \text{O} \rightarrow \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{ONa}$. Außerdem ist die Autoxydation mit der Bildung von verharzten Produkten verbunden, was die Dunkelfärbung der längere Zeit aufbewahrten Präparate zur Folge hat.

Beschreibung der Versuche.

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. Nach einer Reihe von Versuchen erwies sich die folgende Versuchs-Anordnung als die günstigste:

15 g frisch bereitetes, alkohol-freies Natriumäthylat, das sich in einer offenen Flasche befand, wurde bei 15–20° 120 Stdn. mit trockenem Kohlenoxyd unter durchschnittlich 80 Atm. Druck behandelt. Nach dem Öffnen des Autoklaven wurde das Reaktionsprodukt sofort mit trockenem Äther übergossen und in verschlossener Flasche im Exsiccator aufbewahrt. Die für die einzelnen Analysen entnommenen Proben wurden im Vakuum bei 20° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (etwa $\frac{1}{2}$ Stde.).

Bei etwa 60° trat ein erheblicher Gewichtsverlust ein (14 %, ermittelt nach 16-stdg. Trocknen). Es handelt sich wahrscheinlich um eine Abspaltung von Äthylen aus Natriumoxy-äthoxy-methylen.

Gesamt-Natrium-Gehalt: 0.1607 g Sbst.: 0.1684 g Na_2SO_4 . Gef. 30.93 % Na. — Alkali-Gehalt: 0.1267 g Sbst.: 12.9 ccm n_{D}^{20} -Salzsäure. Gef. 23.42 % Na. — Ameisensäure: 0.3098 g Sbst.: 0.4276 g HgCl_2 . Gef. 13.46 % $\text{H}\cdot\text{COOH}$. — Mit Wasserdampf flüchtige Säure: 0.8420 g Sbst.: 24.7 ccm n_{D}^{20} -Natronlauge. Gef. 13.50 % $\text{H}\cdot\text{COOH}$. — Äthoxyl-Gehalt: 0.3345 g Sbst.: 0.7510 g AgJ . Gef. 43.07 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. — Kohlensäure: 0.5982 g Sbst.: 0.0179 g CO_2 . Gef. 3.0 % CO_2 .

Ber. für $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ (68.04)	Na 33.80, OC_2H_5 66.20, $\text{H}\cdot\text{COOH}$ —
„ „ $\text{H}\cdot\text{COONa}$ (68.01)	„ 33.82, „ —, „ 67.64.
„ „ $\text{C}^{\text{II}}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{ONa}$ (96.04)	„ 23.95, „ 46.90, „ 47.90.
Gef.	„ 30.93, „ 43.07, „ 13.50.

Ein weiterer Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß das Natriumäthylat mit Äther überschichtet war, als es der Einwirkung von Kohlenoxyd

⁴⁾ vergl. die auf S. 314 folgende Mitteilung.

ausgesetzt wurde. Auch hierbei wurde nicht mehr Kohlenoxyd aufgenommen als beim ersten Versuch.

Die Ausführung dieser Versuche wurde uns durch das freundliche Entgegenkommen von Hrn. Prof. Dr. W. Schoeller und der Fa. Schering-Kahlbaum ermöglicht, denen wir unseren besten Dank aussprechen. Ferner danken wir dem Kuratorium der Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts ergebenst für das an den einen von uns verliehene Stipendium.

63. Helmuth Scheibler und Heinz Cobler:
Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs,
VIII. Mitteil.: Über die Einwirkung von Ameisensäure-äthylester
auf Triphenyl-methyl-natrium.

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

(Eingegangen am 23. Januar 1934.)

Wie W. Schlenk, H. Hillemann und I. Rodloff¹⁾ gezeigt haben, lassen sich die Enolate des Diphenyl-acetaldehyds, des Diphenyl-essigsäure-methylesters und des Fluoren-9-carbonsäure-methylesters in reiner, krystallisierter Form durch Einwirkung der enolisierbaren Carbonylverbindungen auf Triphenyl-methyl-natrium darstellen. Als weiteres Reaktionsprodukt bildet sich hierbei Triphenyl-methan, z. B.: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}.\text{Na} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}.\text{CO}.\text{OCH}_3 = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}(\text{OCH}_3).\text{ONa}$. In entsprechender Weise reagiert auch Essigester²⁾, dessen Enolat allerdings nicht isoliert wurde, und Isobuttersäure-ester, der ein krystallisiertes, in Äther schwer lösliches Enolat bildet³⁾. Die nicht enolisierbaren Ester, z. B. Benzoesäure-methylester, reagieren dagegen nach Art der Grignard-Verbindungen mit Triphenyl-methyl-natrium. Es bildet sich in diesem Falle β -Benzpinakolin neben Natriummethylat: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}.\text{Na} + \text{CH}_3\text{O}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5 = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3.\text{ONa}$ ²⁾. Man hätte vermuten können, daß die Ester der Ameisensäure in entsprechender Weise, also unter Bildung von Triphenyl-acetaldehyd, reagieren würden, um so mehr, als W. Schlenk und R. Ochs feststellten, daß Formaldehyd mit Triphenyl-methyl-natrium Triphenyl-äthanol liefert: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}.\text{Na} + \text{OCH}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}.\text{CH}_2.\text{ONa} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}.\text{CH}_2.\text{OH}$ ²⁾. Ameisensäure-äthylester verhielt sich aber Triphenyl-methyl-natrium gegenüber wie ein enolisierbarer Ester: unter sofortiger Entfärbung der dunkelroten, ätherischen Lösung der Metallverbindung bildete sich ein farbloser, krystallinischer Niederschlag, während das ätherische Filtrat nach dem Eindampfen reines Triphenyl-methan lieferte. Der Niederschlag löste sich bis auf einen Rest von okkludiertem Triphenyl-methan in Wasser mit alkalischer Reaktion. Der Alkali-Gehalt dieser Lösung entsprach aber nur einem Bruchteil der Gesamt-Natrium-Menge. Ein weiterer Anteil war als Natriumformiat vorhanden. Außer Natriumhydroxyd und Natriumformiat enthielt die Lösung noch Natriumbicarbonat. Der bei der Einwirkung von Ameisen-

¹⁾ A. 487, 135 [1931].

²⁾ W. Schlenk u. R. Ochs, B. 49, 608 [1916].

³⁾ H. Scheibler u. H. Stein, Journ. prakt. Chem. [2] 139, 105 [1934].