

plexe Bindung des Triphenylbors an das Halogen als Schlüsselatom hervorgerufen wird, sind weitere Versuche zur Abklärung erforderlich.

Zusammenfassend ergibt sich aus den hier vorgetragenen Befunden und Überlegungen, daß sich auch in der metallorganischen Chemie Reaktionen in Gegenwart von Komplexbildnern einleiten, beschleunigen und verzögern lassen. Innerhalb der sich ausbildenden onium-

und at-Komplexe werden Atombindungen durch Induktionseffekte polarisiert; ein Phänomen, das präparativ vielseitig auszuwerten ist. Wenn auch mit diesen Betrachtungen eine Basis in der metallorganischen Komplexchemie gelegt ist, so sind wir uns bewußt, daß es sich um einen Anfang handelt und das Gebiet als Parzelle der werdenden organischen Aniono-Chemie noch ausbaufähig ist.

Eingegangen am 19. September 1957 [A 832]

Zur kontinuierlichen Darstellung von Phenylnatrium

Von Dr. H. RUSCHIG*), Dr. R. FUGMANN und W. MEIXNER

Pharmazeutisch-Wissenschaftliche Laboratorien der Farbwerke Hoechst AG.

vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt-M.-Höchst

Es wird eine Laboratoriumsapparatur zur kontinuierlichen und damit relativ gefahrlosen Herstellung von Phenylnatrium beschrieben. Da das billigere Phenylnatrium bei Reaktionen, die über das Dehydrobenzol laufen, das Phenyllithium zu ersetzen vermag, ist dieses neue Verfahren präparativ von wesentlicher Bedeutung.

Die Darstellung von Phenylnatrium aus Chlorbenzol wurde von G. Ehrhart in den Jahren 1929 bis 1931 entdeckt und ist in Patenten der IG.-Farbenindustrie beschrieben¹⁾. Die Methode ist in vielen Laboratorien benutzt worden, ohne jedoch wesentlich verändert zu werden. An Stelle des anfänglich verwendeten Natrium-Drahtes ist man nach dem

tige Suspensionen neigen zu spontaner Entzündung bei Berührung mit Luft oder Feuchtigkeit. Es ist verständlich, daß Kessel, mit 50 oder 100 kg Phenylnatrium beschickt, einen Gefahrenherd darstellen. Weiterhin ist das Anspringen der stark exothermen Reaktion bei solch großen Mengen diffizil zu steuern und ein Herauskochen und

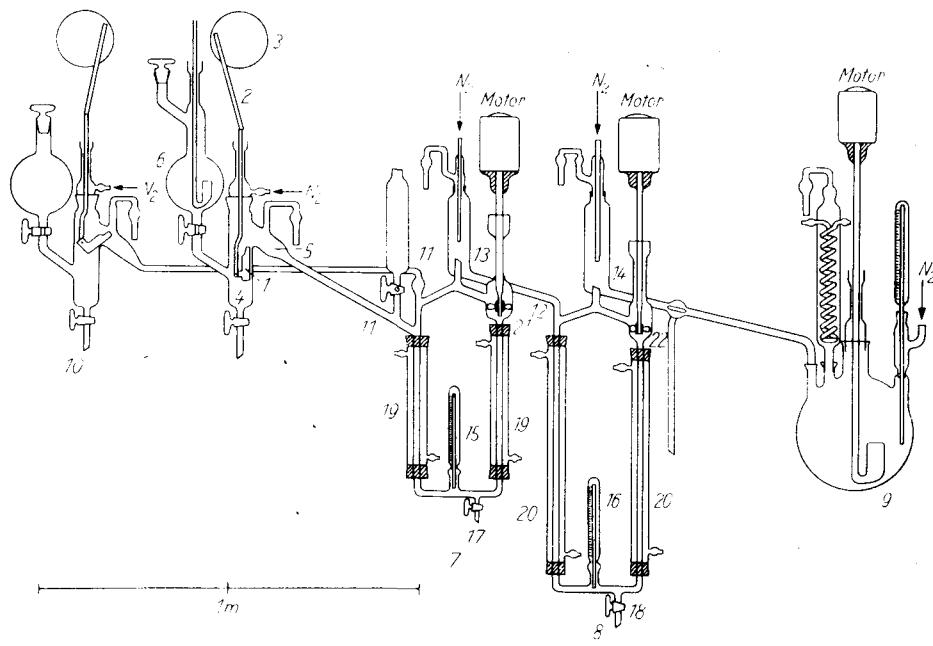


Bild 1
Schema einer Laboratoriumsanlage zur Herstellung von Phenylnatrium

Aufkommen der Natriumstaub-Suspensionen zu diesen übergegangen²⁾, die natürlich wesentlich energischer reagieren.

Unseres Wissens wurde bisher nur diskontinuierlich gearbeitet, und die Methode hat keine technische Verwendung finden können. Der Grund liegt in dem Gefahrenmoment beim Übergang zu größeren Mengen. Phenylnatrium-hal-

Herausschleudern des Reaktionsgutes möglich. Für die Technik ist deswegen ein kontinuierliches Verfahren am Platz.

Es wird hier eine Laboratoriumsapparatur beschrieben, die die kontinuierliche Arbeitsweise demonstriert und die Grundlage für eine Übersetzung ins Technische abgibt.

Die Apparatur besteht aus 3 Teilen:

- einer Dosierzvorrichtung,
- zwei Reaktionskreisläufen,
- einem Auffanggefäß bzw. Reaktionsgefäß für weitere Umsetzungen.

*) Nach einem Vortrag auf der GDCh-Hauptversammlung Berlin am 3. Oktober 1957 (vgl. diese Ztschr. 69, 720 [1957]).

1) DRP. 622875, v. 25. 4. 1931, DRP. 633083, v. 30. 4. 1931 und

DRP. 644486, v. 23. 9. 1931.

2) Ind. Engng. Chem. 46, 539 [1954].

Die Dosierung der Natriumstaub-Suspension bereitete anfänglich Schwierigkeiten. Die gebräuchlichen Dosiereinrichtungen und Pumpen versagten, weil das Natriummétall wegen seiner Duktilität alle Ventile oder beweglichen Dichtungen nach kurzer Laufzeit verschmierte oder verstopfte, so daß eine geregelte Zuführung des Natriumstaubes in die Reaktionskreisläufe nicht gewährleistet war. Befriedigend arbeitete nur eine zu diesem Zweck entwickelte ventillose Dosiereinrichtung, die etwa nach Art eines Schöpfwerkes aufgebaut worden ist.

Das Schöpfwerk, ein becherähnliches Gefäß aus V₂A-Stahl (1), ist mit einem benzol-beständigen Kunststoffschlauch an einem Gestänge (2) befestigt, das zu einem Exzenterantrieb (3) führt, der den Schöpfbecher in einem mit der Natrium-Suspension teilweise gefüllten Tauchgefäß (4) auf und nieder bewegt. Beim Abwärtsgehen füllt sich der Becher mit der Natrium-Suspension. Der Schöpfbecher ist an seinem Antrieb in der Art beweglich angeordnet, daß er bei der anschließenden Aufwärtsbewegung seitlich gekippt wird und seinen Inhalt in ein Ansatzrohr (5) entleeren kann, das zum ersten Reaktionskreislauf führt.

Das Schöpfwerk steht mit dem Vorratsgefäß (6) für die Natriumstaub-Suspension in Verbindung. Aus dem Vorratsgefäß wird infolge des zwangsläufigen Druckausgleiches die vom Schöpfwerk geförderte Natriumsuspensions-Menge laufend ergänzt. Die Suspension im Vorratsgefäß wird ständig gerührt, um ein Sedimentieren des Natriums zu verhindern. Die ganze Apparatur, einschließlich der Reaktionskreisläufe (7, 8) und des Auffang- bzw. Vorratsgefäßes (9), stehen wegen der Lufempfindlichkeit vom Natrium und vom Phenylnatrium unter Stickstoff.

Die dosierte Zuführung des Chlorbenzols, gelöst in einem indifferenten Lösungsmittel, ist ohne Schwierigkeiten mit Hilfe der üblichen Dosiereinrichtungen möglich. Um jedoch mit Sicherheit stets äquivalente Mengen Chlorbenzol in die Reaktionskreisläufe einzuschleusen, wurde für diesen Zweck der Einfachheit halber ein gleichartiges Schöpfwerk (10) gewählt.

Die Reaktion des Natrium-Staubes mit dem Chlorbenzol findet in zwei hintereinandergeschalteten, gleichartigen Reaktionskreisläufen statt. Der erste Kreislauf (7) nimmt den Hauptanteil der Reaktion auf. Der zweite Kreislauf (8) dient lediglich dazu, die Reaktion mit Sicherheit zu Ende zu führen. Die Kreisläufe bestehen aus einem annähernd rechteckigen, in sich geschlossenen Glasrohrsysteem, 50, bzw. 70 cm hoch, 30 cm breit, mit 175, bzw. 250 cm³ Inhalt. Die Glasrohre haben einen Durchmesser von ca. 12 mm und sind mit Kugelschliffen zusammengesetzt. Die Kreisläufe haben je einen Zulauf (11, 12), einen Überlauf als Abfluß (13, 14), ein Thermometer (15, 16) und einen Auslaufhahn (17, 18). Die beiden senkrechten Rohre führen durch Mäntel (19, 20) und können geheizt, bzw. gekühlt werden. Im rechten senkrechten Rohr jedes Kreislaufes sind mit Hilfe von KPG-Rührführungen rotierende Propeller aus V₂A-Stahl (21, 22) eingebaut, die den Flüssigkeitsinhalt der Kreisläufe mit einer Geschwindigkeit von ca. einem Umlauf pro Sekunde zirkulieren lassen. Der Überlauf des ersten Reaktionskreislaufes (13) ist an den Zulauf des zweiten (12) angeschlossen. Durch den Überlauf des zweiten Kreislaufes (14) verläßt die Phenylnatrium-Suspension die Apparatur und fließt in das Auffang- bzw. Reaktionsgefäß für weitere Umsetzungen. Die hier beschriebene Laboratoriumsapparatur ermöglicht es, ca. 20 Mole Phenylnatrium pro Arbeitstag herzustellen.

Das Starten der Reaktion erfordert einige Aufmerksamkeit. Man füllt beide Kreisläufe mit Toluol oder Benzol und heizt auf ca. 40 °C. Dann läßt man aus dem ersten Kreislauf ca. 1/5 seines Volumens auslaufen und füllt mit Hilfe der Schöpfwerke wieder mit Natriumstaub-Suspension und Chlorbenzol-Lösung auf. Nach kurzer Zeit tritt in der Mischungszone Dunkelfärbung und Temperaturanstieg ein. Hierdurch gibt sich das Anspringen der Reaktion zu erkennen. Man läßt die Propeller und die Schöpfwerke wieder anlaufen und führt laufend weiter Natrium und Chlorbenzol zu. Unter konstant gehaltenen äußeren Bedingungen stellt sich nach kurzer Zeit eine bestimmte Reaktionstemperatur in den Kreisläufen ein, die bis zum

Ende völlig konstant bleibt. Sie läßt sich leicht durch Änderung der Zuflussgeschwindigkeit, durch Steuerung der Temperatur des Wärmeaustauschers, oder, in begrenztem Umfange, durch die Propellerdrehzahl regulieren.

Die in dem Auffanggefäß gesammelte schwarze Phenylnatrium-Suspension kann laufend zu weiteren Reaktionen herangezogen werden. Ihre durchschnittliche Ausbeute beläuft sich auf mindestens 75%, bestimmt durch Auswägen der entspr. Menge Benzoësäure (Einleiten von CO₂). Wird das Phenylnatrium zum Metallieren von sauren Methylen-Gruppen verwandt, so ist es möglich, die Ausgangssubstanz gleich der Chlorbenzol-Lösung zuzusetzen, wie im Beispiel 3 beschrieben (genau wie bei der diskontinuierlichen Arbeitsweise, s. DRP. 622875, Beispiel 7). Die oben skizzierte Apparatur ist mit geringen Abänderungen inzwischen um das Zehnfache vergrößert worden, und zwar für einen Durchsatz von 1 bis 1,2 kg Natrium-Staub pro Stunde.

Das Phenylnatrium hat bisher im wesentlichen zum Metallieren von Substanzen mit sauren Methylen-Gruppen, zur Einführung des Phenyl-Restes nach Art einer Grignard-Reaktion, zur Darstellung von Phenylmalonsäure²⁾ usw. Verwendung gefunden. Seine Bedeutung für Synthesen scheint insofern wieder interessant zu werden, als es in gewissen Fällen in der Lage ist, das teure Phenyllithium zu vertreten. Setzt man Fluorbenzol mit Phenylnatrium bei Gegenwart von Triäthylamin nach der Methode, die von G. Wittig für die Reaktion von Fluorbenzol mit Phenyllithium beschrieben ist³⁾, um, so gelingt es, in einer Ausbeute von über 50% Diäthylanilin zu fassen. Diese Reaktion läßt den Schlüß zu, daß das Phenylnatrium in der Lage ist, das Phenyllithium bei Reaktionen, die über das Dehydrobenzol führen, zu ersetzen. Für praktische Zwecke könnte diese Möglichkeit von nicht zu unterschätzender Bedeutung sein und eine Erweiterung des Anwendungsbereiches des Phenylnatriums für die präparative Chemie darstellen.

Beispiele

Benzoesäure

Mit Hilfe der Schöpfwerke bringt man gleichzeitig im Verlaufe von einer Stunde 900 ml einer Lösung von 226 g Chlorbenzol (2 Mole) in Benzol und 900 ml einer Suspension von 92 g Natriummétall (4 Mole) in Benzol in der oben beschriebenen Weise in die Reaktionskreisläufe ein. Die Temperatur der Heizmäntel reguliert man so, daß die Temperatur der Reaktionsräume 35–40 °C beträgt. In die erhaltene Phenylnatrium-Suspension leitet man zur Ausbeutestimmung unter kräftigem Rühren einen lebhaften Kohlendioxyd-Strom ein. Die entstandene Benzoësäure isoliert man durch Ausschütteln der Benzolphase mit Wasser, Ansäubern und Auskristallisation. Die Gesamtausbeute beträgt 184 g vom Fp = 120–121 °C (75,5 % der Theorie).

Diäthyl-benzyl-acetonitril

Mit Hilfe der Schöpfwerke bringt man im Verlaufe von 1 1/2 h 1,2 l einer Lösung von 336 g Chlorbenzol (3 Mole) und 297 g Diäthylacetonitril (3 Mole) in Benzol gleichzeitig mit 1,2 l einer Suspension von 138 g Natrium (6 Mole) in Benzol in die Reaktionskreisläufe ein. Die Temperatur wird auf 35–40 °C eingeregelt. Die kontinuierlich abfließende Suspension des metallierten Nitrils wird in einem Vorratsgefäß mit Rührer, Tropftrichter, Stickstoff-Zuleitung, Gasentbindungsrohr und Thermometer gesammelt. Man tropft in diese Suspension unter Rühren und Kühlung 378 g Benzylchlorid zu, wobei die Temperatur 60 °C nicht übersteigen soll und läßt 30 min bei dieser Temperatur nachreagieren. Nach dem Abkühlen, Waschen mit Wasser, Eindampfen und Destillieren erhält man 399 g Diäthyl-benzyl-acetonitril vom K_p,mm: 157–159 °C (71 % der Theorie).

Eingegangen am 2. Dezember 1957 [A 841]

²⁾ Diese Ztschr. 69, 246 [1957].