

4. H. Abeljanz: Ueber Benzolkalium.

(Eingegangen am 26. Decbr. 1875; verl. in d. Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾) habe ich die Bildung eines Benzolkaliums durch Einwirkung von Kalium auf Benzol bei einer Temperatur von 240—250° kurz erwähnt. Neuerdings habe ich diesen Körper in etwas grösserer Menge dargestellt und einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

Darstellung und Eigenschaften von Benzolkalium. Das Benzolkalium bildet sich, wenn man entwässertes Benzol mit blankem Kalium in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Die Reaction beginnt schon zwischen 150—190°; sie geht vollständig vor sich, wenn man die Röhren circa 7 Stunden lang bei einer Temperatur von 230—250° erhält. Hat man keinen Ueberschuss von Benzol genommen, so ist dieses nach erfolgter Reaction vollständig verschwunden und der Röhreninhalt besteht aus einer trockenen, blauschwarzen, krySTALLINISCHEN Masse, welche als Ganzes nierenförmig gebildet erscheint. Mitunter, wenn die Röhren weit genug sind und das Kalium in kleinen runden Stücken genommen wird, sieht man einzelne, um ein kleines Kaliumkügelchen radial gruppirte sternförmige Bildungen. Das Benzolkalium ist im Ueberschuss von Benzol unlöslich, an die Luft gebracht entzündet es sich fast augenblicklich mit explosiver Heftigkeit und Verbreitung eines an Diphenyl erinnernden Geruches. Mit Aethylbromür, mit Wasser, mit Jod in Benzollösung zersetzt es sich unter stürmischer Reaction. Da eine directe Analyse desselben nicht ausführbar war, so handelte es sich um die Untersuchung der unmittelbaren Derivate.

Einwirkung von Aethylbromür. Um zu entscheiden, ob das Reactionsprodukt zwischen Benzol und Kalium durch Addition oder durch Substitution gebildet worden sei, liess ich, unter einer Benzolschicht, Aethylbromür auf dasselbe einwirken. Die Reaction beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Gasentwicklung und Bildung einer braunrothen Masse, welche nach einiger Zeit das noch unveränderte Benzolkalium einschliesst und so die weitere Einwirkung von Aethylbromür verhindert. Die Zersetzung wird daher erst nach gelindem Erwärmen im Wasserbade vollständig zu Ende gebracht. Da das Auftreten von Aethylen nach einer vorläufigen Probe nahe lag, so wurde das entweichende Gas bei weiteren Versuchen durch Brom geleitet. Ich untersuchte zunächst das durch Brom aufgenommene Produkt.

Es wurde durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge von überschüssigem Brom getrennt, dann gewaschen und mit starker Schwefel-

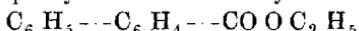
¹⁾ Diese Berichte V, 1027.

säure entwässert. Nach so erfolgter Reinigung resultirte eine farblose leichtbewegliche, süßlich riechende Flüssigkeit, die bei 129° siedete, welche Eigenschaften bekanntlich das Aethylendibromür charakterisiren. Demnach war das bei der Reaction entweichende Gas Aethylen C₂H₄; zudem konnte noch Wasserstoff nachgewiesen werden.

Das braunrothe rückständige Hauptprodukt wurde, um es von Bromkalium zu trennen, wiederholt mit siedendem Benzol ausgezogen, die Benzollösung im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand im Kohlensäurestrom destillirt. Das Destillat erstarrte, bis auf einige ölige Tropfen, welche zuerst übergegangen waren, zu einer festen Masse, welche sich nach dem Umkristallisiren aus siedendem Alkohol und zuletzt aus Benzol als ein schneeweisser Körper ausschied. Die nähere Untersuchung ergab nun, dass der Körper nichts anderes sei als Diphenylbenzol C₆H₅--C₆H₄--C₆H₅. Er schmolz bei 205°, sublimirte je nach der Temperatur in kleinen irisirenden Blättchen oder in reifähnlichen Krystallen. Bei rascher Sublimation im Becherglas bildete er schneeweisse, zusammenballende Flocken. Die Verbrennung ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
C	94.00	93.91
H	6.27	6.09

Um die Identität des erhaltenen Kohlenwasserstoffs mit Riese's Diphenylbenzol noch weiter zu begründen, wurde er nach G. Schultz¹⁾ in Eisessig mit dem fünffachen Gewichte Chromsäure oxydiert. Die gewonnene Säure zeigte alle Eigenschaften der Paradiphenylcarbon-säure: C₆H₅--C₆H₄--COOH. Sie krystallisiert aus Alkohol in büschelförmig grüppirten Nadeln, welche bei 217° schmelzen. Die durch Sublimation der Säure erhaltenen grossen, langen, glänzenden Nadeln zeigen dagegen constant den Schmelzpunkt 218° an. Es wurde ferner durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit trocknem Salzsäuregas der Diphenylcarbonsäure-Aethyläther



dargestellt, der nach dem Umkristallisiren bei 46° schmolz²⁾. Schliesslich wurde noch die Säure durch weitere Oxydation mit Chromsäure in Terephthsäure übergeführt. Sowohl die Sublimation der Säure ohne vorherige Schmelzung als auch der Bariumgehalt des schwerlöslichen Barytsalzes bewiesen, dass die gewonnene Säure identisch sei mit der Terephthsäure COOH--C₆H₄--COOH.

Für die Erklärung der Reaction zwischen Benzol und Kalium schien es mir wichtig, auch das bei der Destillation des Einwirkungsproduktes von Aethylbromür auf Benzolkalium erhaltene Oel zu unter-

¹⁾ Diese Berichte VI, 415.

²⁾ O. Doeblner, Annal. d. Chem. u. Pharm. 172.

suchen. Aus einem kleinen Destillirkölbchen mit eingesenktem Thermometer wurde es fractionirt. Es ging anfangs fast alles, bis auf eine Spur Diphenyl, gegen 225° über. Bei wiederholter Destillation siedete es ziemlich constant bei 222° . Es war eine dicke, gelbe, anisartig riechende Flüssigkeit. Wegen der geringen Quantität derselben konnte sie nicht eingehend untersucht werden. Ich musste mich daher nur auf die Elementaranalyse beschränken. Sie gab folgende Werthe:

C	88.7
H	10.4.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die empirische Formel $C_6 H_8$. Es liegt hier wahrscheinlich ein durch H_2 -Aufnahme entstandenes, aus der Aromatischen — in die Fettreihe übergegangenes Condensationsprodukt $n \cdot C_6 H_8$ vor.

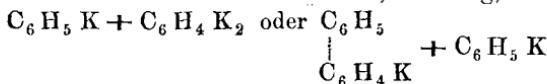
Einwirkung von Wasser. Nach meiner vorläufigen Mittheilung liefert das Benzolkalium bei langsamer Zersetzung an der Luft unter einem Exsiccator und ferner mit Wasser unter einer Benzolschicht Diphenyl. Bei Wiederholung dieser Reaction habe ich dieselbe That-sache constatiren können. Da ich jetzt mit etwas grösserer Menge Benzolkalium arbeitete, so war es mir möglich, auch die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige braungelbe Masse näher zu untersuchen. Dabei fand ich, dass weitaus die Hauptmasse des Reactionsproduktes zwischen Benzolkalium und Wasser Diphenylbenzol ist. Diphenyl im Verhältnisse zu jenem Kohlenwasserstoff entsteht nur in minimalen Quantitäten. Auch bei dieser Zersetzung entsteht von dem oben erwähnten flüssigen Kohlenwasserstoff ($n \cdot C_6 H_8$); nach dem eigentlichen Hydrür $C_6 H_8$ des Benzols habe ich unter Beobachtung nöthiger Maassregeln vergebens gesucht.

Die Ausbeute an Diphenylbenzol bei der Zersetzung des Benzolkaliums mit Aethylbromür oder mit Wasser ist eine reichliche. Aus dem rohen Produkt kann das Diphenylbenzol vortheilhafter durch Destillation im Kohlensäurestrom oder, nach dem Trocknen des rohen, von Bromkalium resp. Kaliumhydroxyd befreiten Produktes direct durch Sublimation gewonnen werden. Schon nach einmaligem Umkristallisiren aus kochendem Alkohol schmilzt es bereits gegen 200° .

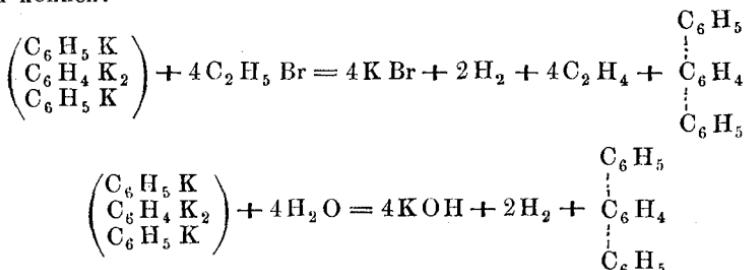
Die Frage nach der Zusammensetzung des Benzolkaliums nach diesen Umsetzungen lässt sich vor allem dahin beantworten, dass es ein Substitutions- und nicht Additionsprodukt sein kann; und zwar ein einfaches $C_6 H_5 K$ und ein zweifaches $C_6 H_4 K_2$. Denn es zersetzt sich sowohl durch Aethylbromür als auch durch Wasser und liefert als Hauptprodukt Diphenylbenzol: $C_6 H_5 - C_6 H_4 - C_6 H_5$; neben diesem äusserst wenig Diphenyl $C_6 H_5 - C_6 H_5$. Und weil in den Einschmelzröhren kein Druck vorhanden ist, so muss der im Benzol substituirte Wasserstoff als Kaliumwasserstoff gebunden sein.

und von diesem röhrt auch vermutlich die explosive Eigenschaft des Benzolkaliums her.

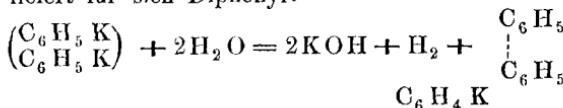
Ich glaube daher aus diesen Reactionen, vorläufig, die Formeln



für die Kaliumverbindungen des Benzols ableiten und die Umsetzungen mit Aethylbromür und Wasser durch folgende Gleichungen erklären zu können:



Nur ein geringer Theil des $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}$ entgeht der Diphenylbenzolbildung und liefert für sich Diphenyl:



Auch ein condensirtes Benzolkalium wie $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{K} \end{array}$ wäre im Stande,

aber nur durch Aufnahme von H_2 , Diphenylbenzol zu liefern.

Diese auffälligen Reactionsverhältnisse veranlassten mich, das Diphenylbenzol in dem ursprünglichen Reactionsprodukt zwischen C_6H_6 und K_2 zu suchen. Es konnte aber weder durch wiederholtes Ausziehen des Benzolkaliums mit siedendem Benzol, noch durch directes Erhitzen resp. Sublimation irgend welche erhebliche Mengen von Diphenylbenzol gewonnen werden. Letzterer Versuch gab ein negatives Resultat. Nur eine Spur einer gelblich gefärbten Substanz hinterliess die Benzollösung nach dem Verdunsten. Es war allerdings Diphenylbenzol vorhanden, die Menge desselben reichte aber kaum für zwei Schmelzpunktbestimmungen. Die gleiche Quantität von Benzolkalium, welche zu diesem Versuche angewandt war, gab nach der Zersetzung mit Wasser über 4 Gramm Diphenylbenzol. Es war offenbar jene minimale Quantität Diphenylbenzol beim directen Ausziehen durch die während der Manipulation unvermeidliche Feuchtigkeit gebildet worden.

Zürich, Universitätslaboratorium, December 1875.