

einer Ausbeute von etwa 45 % der berechneten Menge erhalten, durch Aufarbeiten der Mutterlauge konnten noch 20 % an freiem Ester gewonnen werden.

Die Kaliumverbindung krystallisiert aus Essigester in farblosen Nadeln.

0.8117 g Sbst: 0.1902 g K_2SO_4 .

$C_{21}H_{19}O_5K$. Ber. K 10.0. Gef. K 10.5.

In Wasser löst sie sich leicht mit alkalischer Reaktion. Die alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid eine starke Braunrotfärbung, die aber rasch abblaßte.

Der freie Oxal- β -diphenylen-propionsäureester wurde nur in der Ketoform rein erhalten. Man kann zwar die Existenz einer (verunreinigten) Enolform nachweisen, wenn man die 10-prozentige wäßrige Lösung der Kaliumverbindung in überschüssige, kalte etwa 25-prozentige Schwefelsäure einturbiniert. Die etwas klebrige Masse gibt — frisch in Alkohol gelöst — eine lebhafte kirschrote Eisenchloridreaktion. Aber schon durch Umkrystallisieren aus Benzol unter Zusatz von Petroläther und starkes Abkühlen wurde die Ketoform gebildet. Farblose, büschlig gruppierte Nadeln vom Schmp. 86—88°.

0.1747 g Sbst.: 0.4569 g CO_2 , 0.0892 g H_2O .

$C_{21}H_{20}O_5$. Ber. C 71.6, H 5.7.

Gef. » 71.4, » 5.7.

Die alkoholische Lösung zeigt die Eisenchloridreaktion nicht mehr. Wenn man die Substanz aber etwas über den Schmelzpunkt einige Zeit erhitzt, eine Probe der Schmelze in Alkohol löst und Eisenchlorid zusetzt, so tritt die kirschrote Farbe ziemlich intensiv auf. In der abgekühlten und wieder erstarrten Schmelze ist sie nicht mehr vorhanden.

38. W. Schlenk und Johanna Holtz: Über die einfachsten metallorganischen Alkaliverbindungen.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 5. Januar 1917.)

Unsere Kenntnisse über die einfachsten metallorganischen Alkaliverbindungen weisen noch viele Lücken auf.

Was die Natriumalkyle anlangt, so scheint, seitdem Wanklyn¹⁾ (vor nunmehr fast 60 Jahren) festgestellt hat, daß sich metallisches Natrium in Zinkäthyl unter Abscheidung von Zink und Bildung einer

¹⁾ A. 107, 125 [1858]; 108, 68 [1858]; 111, 234 [1859]; 140, 211 [1866].

Zink-Natrium-Äthyl-Doppelverbindung auflöst, niemand mehr erfolgreich mit der Aufgabe sich beschäftigt zu haben, diese Verbindungen zu isolieren. Auch Schorigin¹⁾, der in neuerer Zeit einige inhaltreiche Studien über die chemischen Umsetzungen der Natriumalkyle veröffentlicht hat, unterließ es infolge der eigentümlichen Eigenschaften der Natriumalkyle: großer Oxydationsfähigkeit und Unbeständigkeit, seine Untersuchungsobjekte selbst zu isolieren, unterwarf dieselben vielmehr gewöhnlich im Augenblick ihrer Bildung verschiedenen Umsetzungen.

Unsicher sind auch unsere Kenntnisse über die Alkaliphenyle. Acree²⁾ hat zwar die Angabe gemacht, daß Quecksilberdiphenyl in benzolischer Lösung beim Kochen mit Natriumdraht (unter Wasserstoffatmosphäre) Natriumphenyl als unlösliches, hellbraunes Pulver liefert. Doch konnten Hilpert und Grüttner³⁾ diese Beobachtung nicht bestätigen, da sie bei den Wiederholungen der Versuche Acrees nur dunkle Produkte erhielten, welche ihnen eher Additionsverbindungen als reines Natriumphenyl zu sein schienen.

Unsere Bemühungen, einige Klarheit in dieses Gebiet zu bringen, waren von Erfolg. Es gelang uns, die folgenden Alkalialkyle:

Natriummethyl, Na.CH_3 , Natriumäthyl, $\text{Na.C}_2\text{H}_5$, Natriumpropyl, $\text{Na.C}_3\text{H}_7$, *n*-Natriumoctyl, $\text{Na.C}_8\text{H}_{17}$, Lithiummethyl, Li.CH_3 , Lithiumäthyl, $\text{Li.C}_2\text{H}_5$,

ferner die Alkaliphenyle: Natriumphenyl, $\text{Na.C}_6\text{H}_5$, Lithiumphenyl, $\text{Li.C}_6\text{H}_5$,

und außerdem das Natriumbenzyl, $\text{Na.CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ zu isolieren.

Über die Darstellungsmethode, die wir in jedem einzelnen Fall angewendet haben, findet sich das Nähere im experimentellen Teil. Die wichtigsten Eigenschaften der aufgeführten Verbindungen lassen sich folgendermaßen kurz zusammenfassen:

Die Natriumalkyle stellen insgesamt in reinem Zustand farblose, amorphe, in indifferenten Lösungsmitteln vollkommen unlösliche Pulver dar, welche sich beim Erhitzen zersetzen, ohne zu schmelzen. An der Luft sind sie ungemein entzündlich; ihre Entflammbarkeit nimmt aber mit steigender Größe des Alkylrestes ab. Doch ist auch das Natriumoctyl noch immer so Sauerstoff-empfindlich, daß einigermaßen größere Partikel an der Luft sofort entflammen.

Auch die Lithiumalkyle sind farblose Verbindungen. Sie sind im Gegensatz zu den Natriumalkylen zum Teil

¹⁾ B. 41, 2717 [1908]; 43, 1931 [1910].

²⁾ Am. Soc. 29, 590 [1903]. ³⁾ B. 46, 1679 [1913].

krystallisierbar und mit Ausnahme des schwer löslichen Lithiummethyls leicht löslich in Benzin und in Benzol, und zwar auch in letzterem Lösungsmittel ohne chemische Veränderung¹⁾. Lithiummethyl steht in seinen Eigenschaften den Natriumalkylen nahe. Es zersetzt sich wie diese, ohne zu schmelzen, ist aber mikrokristallinisch und in Benzol nicht absolut unlöslich. Lithiumäthyl besitzt in seinen Lösungen in Benzol und in Benzin sehr gutes Krystallisierungsvermögen, zeigt scharfen Schmelzpunkt und läßt sich zum Teil unzersetzt destillieren. Lithiumpropyl ist bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit und in jedem Verhältnis mit Benzol, Benzin und Gasolin mischbar. An der Luft entflammen die Lithiumalkyle gleich den Natriumalkylen.

Natriumphenyl und Lithiumphenyl sind in reinem Zustand ebenfalls farblos. Sie sind in allen indifferenten Flüssigkeiten unlöslich. An die Luft gebracht, entflammen sie sehr lebhaft.

Natriumbenzyl ist ein intensiv roter, krystallisierbarer Körper. Es ist, abgesehen von der Farbe, besonders dadurch charakterisiert, daß es das Natrium mit ionogener Valenz an den Kohlenwasserstoffrest gebunden enthält. In dieser besonderen Bindungsart (Carboniumbindung), wie auch in der Farbe — und zwar nicht nur im Farbton, sondern vor allem in der Tatsache, daß die Verbindung überhaupt Farbe besitzt — kommt eine überraschende Verwandtschaft der Substanz mit dem Triphenylmethylnatrium zum Ausdruck. Wie die anderen metallorganischen Natriumverbindungen ist das Natriumbenzyl sehr luftempfindlich.

Alle näheren Angaben über die von uns dargestellten Verbindungen sollen im speziellen Teil gemacht werden.

I. Metallorganische Natriumverbindungen.

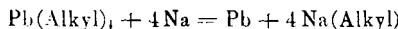
Nachdem längst erwiesen ist, daß die Alkaliverbindungen der Alkyle und Aryle nicht wie die meisten anderen metallorganischen Verbindungen durch Einwirkung des Metalls auf Alkyl- bzw. Arylhalogenide erhalten werden können, boten sich für unsere Versuche nur die Wege, welche Wanklyn²⁾, Buckton³⁾ und Schorin⁴⁾ bereits eingeschlagen hatten; d. h. es mußte versucht werden, die Metalle Zink, Blei oder Quecksilber in ihren metallorganischen Verbindungen in passender Weise durch Natrium zu ersetzen.

¹⁾ Die Beobachtung Schorins, daß sich die Natriumalkyle mit Benzol zum Teil umsetzen unter Bildung von Natriumphenyl, können wir bestätigen.

²⁾ I. c. ³⁾ A. 112, 222 [1859]. ⁴⁾ I. c.

Vorversuche, die wir zunächst mit Zinkalkylen anstellten, zeigten bald, daß Wanklyns Behauptung, es führe die Einwirkung von Natrium auf Zinkalkyle nur zu Doppelverbindungen der Zink- und Natriumalkyle, vollkommen den Tatsachen entspricht. Denn trotz mehrfacher Veränderung der Versuchsbedingungen und trotz Variierung der angewandten Lösungsmittel erhielten wir nur Reaktionsprodukte, welche noch Zink enthielten. Versuche in dieser Richtung gaben wir deshalb als aussichtslos auf.

Auch die Bemühungen, durch Einwirkung von Natrium auf Bleitetraalkyle zu Natriumalkylen zu kommen, führten zu keinem brauchbaren Resultat. Denn obgleich stets die erwartete Reaktion



in Gasolinlösungen der Bleiverbindungen langsam eintrat, waren die gebildeten Natriumverbindungen doch in keinem Fall auch nur annähernd rein zu fassen. Es schied sich nämlich das metallische Blei immer in so feiner Verteilung ab, daß es das Natriumalkyl fast homogen durchsetzte und durchaus nicht beseitigt werden konnte.

Viel günstiger erwiesen sich die Verhältnisse bei Anwendung von Quecksilberalkylen. Versetzt man nämlich eine Lösung von Quecksilberalkyl in Gasolin oder hochsiedendem Ligroin mit blanken Natriumstückchen und läßt das Gefäß (unter Luftausschluß) ruhig stehen, so überzieht sich das Natrium im Laufe einiger Stunden oder mehrerer Tage mit einer Ausscheidung von Natriumalkyl. Dabei bildet sich zwischen dem Natriummetall und dieser hellfarbigen, dünnen Kruste eine Schicht Natriumamalgam, welche letzteres an einzelnen Stellen in Form von Tröpfchen hervorquillt. Das Abtrennen der entstandenen Natriumalkyle in reiner oder doch fast reiner Form vom Amalgam gelang nach vielen Fehlversuchen durch Anwendung eines recht einfachen Kunstgriffes. Da beim Abschütteln der zu isolierenden Substanz stets Tröpfchen von flüssigem Natriumamalgam vom Natrium losgetrennt wurden, die dann das zu isolierende Reaktionsprodukt stark verunreinigten, so verfuhrten wir so, daß wir vor dem Abschütteln das Gefäß stark abkühlten. Das Amalgam erstarrte dabei vollkommen und haftete dann so fest am Natrium, daß sich die nun abgeschüttelten Natriumalkylflitterchen frei von Amalgam abdigerieren ließen. Nach dem Überführen der Substanz in ein anderes Gefäß wurde das Produkt (manchmal — wenn es sich nicht von selbst abzetzte — nach Zentrifugierung) von der Mutterlauge getrennt, mehrmals mit trocknem Gasolin gewaschen, dann filtriert und getrocknet.

Da die metallorganischen Alkaliverbindungen alle ungemein empfindlich sind gegen Luft, Feuchtigkeit und Kohlendioxyd, wurden die geschilderten Manipulationen bei absolutem Ausschluß atmosphärischer Luft unter reinem, trocknem Stickstoff ausgeführt. Als Apparatur dienten dabei die Vorrichtungen, welche Schlenk und Thal¹⁾ in ihrer Arbeit über Metallketyle genau beschrieben haben.

¹⁾ B. 46, 2845 [1913].

Natriummethyl, $\text{Na} \cdot \text{CH}_3$.

Zur Darstellung von Natriummethyl wurden in ein Gefäß mit seitlichem Ansatz¹⁾ 60 ccm trocknes Ligroin (Sdp. ca. 80°) gebracht und dann soviel blanke Natriumschüttel (etwa 2 mm dick, 5—10 mm breit und 1—2 cm lang) eingetragen, daß das Niveau der Flüssigkeit sie eben noch überdeckte. Nachdem die Luft vollkommen durch trocknen, absolut Sauerstoff-freien Stickstoff verdrängt war, wurden 3 g Quecksilberdimethyl hinzugefügt, worauf das Gefäß zugeschmolzen wurde. Da die Bildung von Natriummethyl verhältnismäßig träge verläuft, wurde die Röhre in einen Trockenschrank von 65° gelegt, wodurch die Umsetzung wesentlich beschleunigt wurde. Nach einigen Tagen hatte sich in der Flüssigkeit ein wenig (weißes) Pulver abgesetzt, während die Natriumstückchen mit einer gelblichen bis gelblich-braunen Kruste überzogen waren. An den Kanten mancher Natriumstückchen waren Kugelchen und anders geformte Auswüchse von blankem Natriumamalgam wahrzunehmen.

Die Röhre wurde, als eine hinlänglich große Menge des Natriumalkyls zur Abscheidung gekommen war, etwa 10 Minuten lang in eine gute Kältemischung gestellt, dann geschüttelt, wobei die Krusten sich als opake, hellgelbliche Filter und Schuppen vom Metall ablösten. Dann wurde diese Substanz samt der Flüssigkeit unter Stickstoff in ein zweites gleichartiges, vorher mit Stickstoff gefülltes Gefäß übergeführt. Nach kurzem Absitzen wurde die Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag mehrmals mit trockenem Gasolin unter vorsichtigem Luftausschluß gewaschen, endlich auf den Filterapparat²⁾ gebracht und im langsamem Stickstoffstrom getrocknet. Nachdem dies geschehen, wurde das Präparat in ein Substanzrörchen nach Schlenk-Weickel³⁾ übergeführt.

Das so erhaltene Produkt bildete ein weißliches Pulver, das mit mehr oder minder gefärbten gelblichbraunen Körnchen etwas durchsetzt war. Die Farbe, welche diesen Partikelchen anhaftete, ist zweifellos auf eine zufällige minimale Beimengung fremder Substanz (vermutlich Spuren feinst verteilten Quecksilbers) zurückzuführen.

An die Luft gebracht, entzündete sich und verbrannte die Substanz mit geradezu explosionsartiger Geschwindigkeit. Selbst die minimalsten Partikelchen erzeugten beim Herausschütteln der trocknen Substanz aus den mit Stickstoff gefüllten Gefäßen einen Funkenregen.

Die Analyse dieser Verbindung (wie überhaupt aller Substanzen dieser Körperklasse) wurde wegen der Entzündlichkeit in der Weise ausgeführt, daß

¹⁾ B. 46, 2843 [1913], Figur 1.

²⁾ Ibidem Figur IV. ³⁾ A. 372 [1909], Tafel I, Figur 2.

die Substanz in ein sorgfältig mit Stickstoff gefülltes Kölbchen, welches mit einigen Kubikzentimetern Toluol beschickt war, eingetragen wurde. Durch langsamem Zusatz von einigen Kubikzentimetern Alkohol wurde dann eine verhältnismäßig ruhige Zersetzung des Natriummethyls herbeigeführt, worauf nach entsprechendem Verdünnen mit Wasser durch Titration die Menge des vorhandenen Alkalis ermittelt wurde.

0.0711 g Sbst. verbrauchten 18.3 ccm $n/10$ -HCl, entspr. 0.04209 g Na.
 NaCH_3 . Ber. Na 60.5. Gef. Na 59.2.

Bei der Beurteilung der gefundenen Analysenwerte darf natürlich nicht unberücksichtigt bleiben, daß es sich hier um ungemein empfindliche Untersuchungsobjekte handelt, die selbst bei sorgfältigster Behandlung oft vor Einwirkung minimaler Mengen Luft oder Feuchtigkeit nicht absolut geschützt werden können. Die Fehlergrenzen dürfen infolgedessen bei diesen Verbindungen nicht zu eng gesteckt werden.

Natriummethyl, Na.C₂H₅.

Metallisches Natrium reagiert mit Quecksilberdiäthyl wesentlich rascher als mit Quecksilberdimethyl, weshalb für die Darstellung von Natriummethyl ein Erwärmen des Reaktionsgemisches nicht zweckmäßig ist.

2 g Quecksilberdiäthyl in 30—40 ccm hochsiedendem Ligroin (Sdp. 100—150°) wurden in der für das Natriummethyl beschriebenen Weise mit Natriumschnitzeln in Reaktion gebracht. Die Umsetzung begann sofort, und in 1—2 Stunden hatte sich auf dem Natrium ein durchsichtiger, graugrüner Niederschlag abgesetzt. Die weitere Verarbeitung geschah ganz wie beim Natriummethyl.

In trocknem Zustand bildete die Substanz ein fast weißes Pulver, das, wenn es an die Luft gebracht wurde, kaum weniger lebhaft entflammte als das Natriummethyl.

Die Analysen von Produkten verschiedener Darstellung lieferten folgende Werte:

1. 0.1328 g Sbst. verbrauchten 24.4 ccm $n/10$ -HCl, entspr. 0.05612 g Na.							
2. 0.3156 »	»	»	57.18	»	»	»	0.131445 »
3. 0.1140 »	»	»	20.9	»	»	»	0.04807 »
4. 0.1911 »	»	»	36.4	»	»	»	0.08372 »

NaC₂H₅. Ber. Na 44.23. Gef. Na 1. 42.25; 2. 41.65; 3. 42.17; 4. 43.75.

n-Natriumpropyl, Na.C₃H₇.

3 g Quecksilberdipropyl wurden in 40 ccm hochsiedendem Ligroin in derselben Weise mit Natrium behandelt, wie im Abschnitt »Natriummethyl« beschrieben wurde. Die Reaktion verlief rasch, und es bildete sich ein grünlichgrauer, opaker Überzug auf dem Natrium.

Beim Umschütteln der Röhre (nach dem Kühlen in Kältemischung) entstand neben größeren, rasch absitzenden Partikelchen auch ganz feiner Schlamm, der in der Flüssigkeit ziemlich lange schwiebte, bevor er sich absetzte. Da eine Probe zeigte, daß er eine verhältnismäßig größere Menge feinstverteilten Quecksilbers enthielt, wurde beim Waschen der Substanz mit Gasolin darauf geachtet, daß dieser Teil der Substanz weggeschlämmt wurde.

Nach dem Isolieren und Trocknen stellte die Substanz ein hellgraues Pulver dar, das an der Luft abbrannte, jedoch nicht mit derselben Energie wie das Natriummethyl. Die schwache Farbe des Präparates rührte von einer spurenweisen Verunreinigung durch Quecksilber her.

0.1215 g Sbst. verbrauchten 17.6 ccm HCl , entspr. 0.04048 g Na.
 NaC_8H_7 . Ber. Na 34.85. Gef. Na 33.32.

n-Natriumoctyl, $\text{Na.C}_8\text{H}_{17}$.

Da sich bei unseren Versuchen über die Lithiumalkyle zeigte, daß die Löslichkeit dieser Verbindungen mit steigender Größe des organischen Restes rasch zunimmt, schien es uns notwendig zu prüfen, ob man nicht auch zu löslichen Natriumalkylen kommen kann, wenn man nur den Alkylrest genügend groß wählt. Dies veranlaßte uns zur Darstellung von Natriumoctyl, einer Verbindung, welche sich allerdings gegen unsere Erwartung als ebenso unlöslich erwies, wie die im Vorausgehenden beschriebenen Natriumalkyle.

Das nach dem Franklandschen Verfahren¹⁾ dargestellte Quecksilberdioctyl reagierte in seiner Lösung in Benzin sehr rasch mit Natrium. Nachdem zuerst das Natrium eine auffällig silberweiße Farbe angenommen hatte, überzog es sich bald mit einer flockigen, hellen Ausscheidung, die auch in diesem Falle in der beschriebenen Weise isoliert wurde. In der Flüssigkeit war keine Spur der Natriumverbindung gelöst.

Nach dem Trocknen stellte die Substanz ein etwas gelbstichig weißes Pulver dar, das sich an der Luft entzündete; kleine Mengen des Körpers verglimmten nur, ganz geringe Mengen oxydierten sich an der Luft ohne Feuererscheinung.

0.1196 g Sbst. verbrauchten 9.3 ccm HCl , entspr. 0.02139 g Na.
 $\text{NaC}_8\text{H}_{17}$. Ber. Na 16.8. Gef. Na 17.39.

Natriumphenyl, $\text{Na.C}_6\text{H}_5$.

Die Darstellung von Natriumphenyl entsprach im wesentlichen der beschriebenen Darstellungsweise der Natriumalkyle. Sie wurde

¹⁾ Siehe Eichler, B. 12, 1880 [1879].

unter Anwendung von je 3 g Quecksilberdiphenyl sowohl in Benzol, in welchem die Umsetzung besonders prompt verläuft, als auch in Gasolin ausgeführt. Zur Gewinnung analysenreinen Materials erwies es sich in diesem Falle zweckmäßig, das vom Natrium abgegossene Produkt zu zentrifugieren. Es zeigte sich nämlich, daß bei der Darstellung gewöhnlich ein Teil der Partikelchen des Natriumphenyls etwas Quecksilber (oder Amalgam) einschloß. Dieser verunreinigte Anteil setzte sich beim Zentrifugieren der Suspension zu unterst auf dem Boden des Gefäßes ab, und zwar so fest, daß es in der Regel ohne Schwierigkeit gelang, den reinen gelblichweißen Teil der Substanz von diesem grauen unreinen Produkt abzudekantieren. Die weitere Behandlung der Substanz geschah wie in den übrigen Fällen.

Das Natriumphenyl, das zunächst in opaken, gelbstichig weißen Flocken entsteht, bildet in reinem Zustande nach dem Trocknen ein weißes oder gelbstichig weißes Pulver. Es ist enorm luftempfindlich und verbrennt mit helleuchtender Flamme.

1. 0.3406 g Sbst. verbrauchten	33.2 ccm	$\frac{1}{10}$ -HCl, entspr.	0.07636 g Na.
2. 0.3737 » » »	37.6 » » »	0.08656 » »	»
3. 0.1736 » » »	18.7 » » »	0.04301 » »	»

NaC₆H₅. Ber. Na 23.00. Gef. Na 1. 22.92; 2. 23.16; 3. 24.77.

Natriumbenzyl, Na.CH₂.C₆H₅.

(Quecksilberdibenzyl¹⁾) reagierte in benzolischer Lösung mit Natrium nur sehr langsam und überzog das Metall mit einer braunen, unlöslichen Schicht, welche die weitere Umsetzung sehr verzögerte. Das Reaktionsgefäß wurde deshalb auf die Schüttelmaschine gebracht, wodurch erreicht wurde, daß die Abscheidungen stets abgescheuert wurden, so daß das Natrium während der ganzen Umsetzung reaktionsfähig blieb. Allerdings war der gebildete Niederschlag dann vermisch mit Natriumflitterchen und Natriumamalgam, so daß es durchaus notwendig war, eine besondere Reinigung des Reaktionsproduktes vorzunehmen. Eine solche war in diesem Falle dadurch ermöglicht, daß sich das Natriumbenzyl als ätherlöslich erwies und aus der ätherischen Lösung durch Gasolin wieder gefällt werden konnte. Da die ätherische Lösung aber recht unbeständig ist, so mußten besondere Vorsichtsmaßregeln angewandt werden, um die Zersetzung der Substanz zu vermeiden. Die folgende Arbeitsweise führte schließlich zum Ziele:

3 g Quecksilberdibenzyl, gelöst in 60 ccm Benzol, wurden mit Natriumschnitzeln 2 Tage auf der Maschine geschüttelt. Der gebildete dunkelbraunrote Niederschlag wurde dann zusammen mit der Flüssigkeit (natürlich unter Luftabschluß) in ein anderes Gefäß übergeführt; nach dem Absitzen der Sub-

¹⁾ P. Wolff, B. 46, 64 [1913].

stanz wurde das überstehende klare Benzol abgegossen. Die Röhre mit dem Rückstand wurde darauf in einer guten Kältemischung stark gekühlt, wobei das noch vorhandene Benzol erstarnte. Dann wurden 40 ccm absolut trocknen, luftfreien Äthers, welcher in einer Kältemischung vorgekühlt war, hinzugefügt; unter dauernder Kühlung wurde nun durch Umrühren mit einem Glasstab das Natriumbenzyl in Lösung gebracht. (Das gefrorene Benzol wird vom Äther auch in der Kälte rasch aufgenommen.) Die erhaltene intensiv dunkelgelbrote Lösung, die das vorhandene Natriumamalgam und die Natriumflitterchen als grauschwarze Suspension enthielt, ließen wir durch etwa 5 Minuten langes ruhiges Stehen in der Kältemischung sich klären.

Es konnte dann die klare Lösung vollkommen frei von suspendierten Partikelchen in eine andere (größere) Stickstoffröhre übergeführt werden. Ein Zusatz von 150—200 ccm vorgekühltem, trockenem Gasolin brachte nun das Natriumbenzyl in Gestalt von leuchtend roten Flocken zur Abscheidung. Das so erhaltene Produkt wurde gelegentlich nach kurzem Stehen krystallinisch und lieferte granatrote Krystallchen. Um eine nachträgliche, durch die Gegenwart des Äthers veranlaßte Zersetzung der Verbindung zu vermeiden, erwies es sich als notwendig, die Flüssigkeit möglichst bald von dem sich absetzenden roten Niederschlag abzugeßen und letzteren wiederholt mit Gasolin zu waschen. Dann konnte das Produkt auf das Filter gebracht, im Stickstoffstrom getrocknet und in der gewöhnlichen Weise analysiert werden.

1. 0.1090 g Sbst. verbrauchten 9.2 ccm HCl , entspr. 0.02116 g Na.
2. 0.0502 » » 4.7 » » » 0.01081 » »

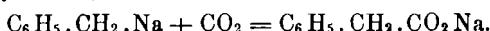
NaC_7H_7 . Ber. Na 20.17. Gef. Na 1. 19.51, 2. 20.08.

Wie erwähnt, stellt die Substanz ein intensiv rotes, krystallinisches Pulver dar. Sie ist in Benzol und Gasolin vollkommen unlöslich, dagegen ziemlich reichlich löslich in Äther, und zwar mit dunkelrotgelber Farbe, die derjenigen von Triphenylmethylnatrium in Äther sehr gleicht, nur etwas mehr gelbstichig ist als diese. Wie schon erwähnt, ist diese ätherische Lösung aber wenig haltbar. Sie entfärbt sich schon nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur, langsam auch in der Kälte. Offenbar tritt hier dieselbe Spaltung des Äthers unter Bildung von Natriumalkoholat ein, die von den ungefärbten Natriumalkylen noch viel rascher bewirkt wird.

Im Hinblick auf die Resultate, welche unsere Untersuchung über alle anderen im Vorausgehenden beschriebenen metallorganischen Verbindungen ergeben hat, ist die Tatsache von Interesse, daß das Benzylnatrium ein gefärbter Körper ist. Die Farbe hat in diesem Falle ihren Grund in der Tatsache, daß das Natriummetall hier an den Kohlenstoff durch eine ionogene Valenz (Carboniumbindung) gebunden ist, was daraus hervorgeht, daß die ätherische Lösung der Verbindung

den elektrischen Strom leitet. Hier wie im Triphenylmethylnatrium und allen Carboniumverbindungen erweist sich also die Carboniumbindung als sehr wirksames Chromogen.

Gleich den anderen metallorganischen Natriumverbindungen ist die Substanz sehr luftempfindlich. Direkt an die Luft, gebracht verbrennt sie; bei langsamer Oxydation liefert sie als Oxydationsprodukt viel Stilben. Durch Einwirkung von trocknem Kohlendioxyd wird sie in phenyl-eissigsaures Natrium verwandelt:

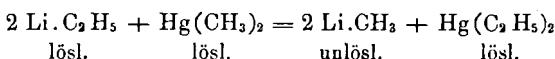


II. Metallorganische Lithiumverbindungen.

Lithiummethyl, Li.CH₃.

Die Reaktion zwischen metallischem Lithium und einer Lösung von Quecksilberdimethyl verlief sehr langsam. Es bildete sich dabei eine pulvige Abscheidung, welche aber durch metallische Beimischung dunkelgrau bis schwarz gefärbt war. Da die geringe Löslichkeit des Lithiummethyls in indifferenten Lösungsmitteln eine Reinigung durch Umkristallisieren nicht zuließ, eignete sich dieser Weg nicht zur Gewinnung von reinem Lithiummethyl.

Von besserem Erfolg waren die Versuche, die gesuchte Substanz durch Umsetzung eines löslichen Lithiumalkyls mit Quecksilberdimethyl zu erhalten. Als wir zu einer Lösung von Lithiumäthyl in Benzin eine solche von Quecksilberdimethyl in viel Gasolin zufügten, entstand sofort eine Ausscheidung von einem mikrokristallinischen Pulver. Die Reaktion verlief nach dem Schema:



Die Flüssigkeit wurde zentrifugiert, vom Niederschlag abgegossen und der letztere dreimal mit Gasolin gewaschen. Dann wurde die Substanz auf dem Filterapparat getrocknet und in derselben Weise analysiert, wie es im Abschnitt »Natriummethyl« beschrieben wurde.

0.0632 g Sbst. verbrauchten 25.8 ccm HCl , entspr. 0.01806 g Li.
Ber. Li 31.81. Gef. Li 28.42.

Der Mindergehalt an Lithium rührte offenbar davon her, daß die Substanz eine kleine Menge Quecksilberdimethyl eingeschloß, die wegen ihres hohen spezifischen Gewichtes auf das Aulysenresultat natürlich von großem Einfluß sein mußte.

In trocknem Zustand stellt das Lithiummethyl ein vollkommen farbloses mikrokristallinisches Pulver dar. An die Luft gebracht, verbrennt es mit explosionsartiger Heftigkeit. Die auftretende Flamme besitzt die schöne Rotfärbung, welche für die Lithiumflamme charak-

teristisch ist; da zahlreiche aus der roten Flamme fortgeschleuderte Funken gelbglühend sind, gewährt das Abbrennen von Lithiummethyl einen prächtigen Anblick.

Lithiumäthyl, $\text{Li.C}_2\text{H}_5$.

Die Darstellung von reinem Lithiumäthyl gestaltet sich deshalb verhältnismäßig einfach, weil diese Verbindung in warmem Benzol und Benzin leicht löslich ist, gutes Krystallisationsvermögen besitzt und deshalb durch Umkrystallisieren gereinigt werden kann.

Man trägt in eine unter Stickstoff befindliche Lösung von 10 g Quecksilberdiäthyl in 60 ccm Benzol oder hochsiedendem Ligroin 5 g möglichst fein geschnitzeltes blankes Lithiummetall ein, schmilzt dann das Gefäß zu und legt es in einen Trockenschrank, der auf etwa 65° gehalten wird. (Bei gewöhnlicher Temperatur tritt die gewünschte Umsetzung zwar auch ein, jedoch ziemlich langsam.) Nach 3 Tagen ist die Reaktion, die durch öfters Umschütteln des Gefäßes unterstützt wird, beendet. Das wegen seines geringen spezifischen Gewichtes anfangs an der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende Lithium ist dann infolge der Bildung eines Überzuges von schwerem Lithiumamalgam zu Boden gesunken. Läßt man die Flüssigkeit nun erkalten, so scheiden sich schon bei Zimmertemperatur beträchtliche Mengen krystallisierten Lithiumäthyls aus.

Man erwärmt das Gefäß auf 70° und filtriert die Flüssigkeit mit der Apparatur, welche von Schlenk und Thal¹⁾ früher beschrieben und abgebildet worden ist. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Lithiumäthyl in großen, farblosen Krystallen aus. Man versöllständigt die Abscheidung noch durch Kühlen mit Eis. Da die Krystalle wegen ihres geringen spezifischen Gewichtes in der Flüssigkeit schwimmen, gibt man soviel trocknes Gasolin zu, daß sie zu Boden sinken, gießt dann die Mutterlauge ab und wäscht die Krystallmasse zur Entfernung etwa noch vorhandener geringer Mengen von Quecksilberdiäthyl mit ein wenig eiskaltem Gasolin. Die Substanz kommt dann auf den Filterapparat und wird im Stickstoffstrom getrocknet.

- | | | |
|--------------------------------|----------------------------------|----------------|
| 1. 0.0642 g Sbst. verbrauchten | 17.05 ccm HCl , entspr. | 0.011935 g Li. |
| 2. 0.0661 » » » | 18.4 » » » | 0.01288 » » |

LiC_2H_5 . Ber. Li 19.44. Gef. Li 1. 19.10, 2. 19.48.

Lithiumäthyl bildet wasserklare, farblose Krystalle von der Form dicker sechseckiger Tafeln. Es schmilzt bei 95° (unter Stickstoff); bei höherer Temperatur destilliert es zum Teil unzersetzt ab und setzt sich an den kälteren Stellen des Gefäßes in Tropfen fest, die bald erstarren. In Benzol, Benzin und Gasolin ist es bei gewöhnlicher Temperatur mäßig, in der Wärme reichlich löslich. Von Äther wird es wie die Natriumalkyle rasch zersetzt.

Die benzolische Lösung besitzt kein elektrolytisches Leitvermögen.

¹⁾ B. 46, 2843 [1913].

An der Luft entzündet sich die Verbindung und verbrennt mit leuchtend roter Lithiumflamme.

n-Lithiumpropyl, $\text{Li.C}_3\text{H}_7$.

Die Einwirkung von Lithium auf benzolische Quecksilberdipropyl-Lösung verlief ganz ebenso wie beim Quecksilberdiäthyl. Doch konnte das Reaktionsprodukt nicht krystallisiert erhalten werden, sondern bildete nach dem Filtrieren der Lösung und Abdestillieren des Benzols eine farblose Flüssigkeit, welche auch in einer Kältemischung nicht erstarrte. Daß wirklich Lithiumpropyl vorlag, bewies das Eintreten einer stürmischen Gasentwicklung bei Zusatz von Wasser.

Wegen Mangels an Material wurde die Untersuchung des Lithiumpropyls nicht weitergeführt.

Lithiumphenyl, $\text{Li.C}_6\text{H}_5$.

Reines Lithiumphenyl haben wir sowohl durch Einwirkung von Lithium auf Quecksilberdiphenyl, als auch durch Umsetzung von Lithiumäthyl mit Quecksilberdiphenyl erhalten.

1. Zu einer Lösung von 5 g Quecksilberdiphenyl in 30 ccm Benzol (unter Stickstoff) fügten wir 2 g Lithium (in Form von feinen, blanken Schnitzeln). Das Reaktionsgefäß wurde nun im Trockenschrank 5—6 Tage auf einer Temperatur von 65^0 gehalten. In dieser Zeit war ein feines, farbloses Pulver (mikroskopische lanzettförmige Krystallchen) abgeschieden. Da dieses Reaktionsprodukt wegen seines geringen spezifischen Gewichtes nach dem Umschütteln des Gefäßes einige Zeit im Benzol schweben blieb, konnte es zusammen mit der Flüssigkeit leicht in ein anderes Gefäß übergeführt werden, ohne daß Metallpartikelchen mit ihm übergingen. Im zweiten Gefäß wurde die Substanz zentrifugiert, worauf die Mutterlauge abgegossen wurde. Nach einmaligem Waschen mit Benzol und zweimaligem Waschen mit Gasolin wurde der Körper abfiltriert und im Stickstoffstrom getrocknet.

0.1674 g Sbst. verbrauchten 20.65 ccm $\text{v}/_{10}$ -HCl, entspr. 0.014455 g Li. $\text{Li.C}_6\text{H}_5$. Ber. Li 8.33. Gef. Li 8.61.

2. Experimentell noch einfacher ist folgender Weg zum Lithiumphenyl: Man fügt zu einer benzolischen Lösung von Lithiumäthyl eine solche von Quecksilberdiphenyl. Es bildet sich sofort ein gallertartiger Niederschlag von Lithiumphenyl, der bald krystallinisch wird und sich dann absetzt. Man wäscht ihn zweimal mit Benzol aus, um das bei der Reaktion gebildete Quecksilberdiäthyl zu entfernen, dann dreimal mit Gasolin, filtriert und trocknet ihn.

0.0888 g Sbst. verbrauchten 10.8 ccm $\text{v}/_{10}$ -HCl, entspr. 0.00756 g Li. $\text{Li.C}_6\text{H}_5$. Ber. Li 8.33. Gef. Li 8.51.

In trocknem Zustande bildet das Lithiumphenyl ein rein weißes, mikrokristallinisches Pulver. Es reagiert mit Wasser äußerst heftig und verbrennt an der Luft sofort mit gelber Flamme (nicht mit roter Lithiumflamme).

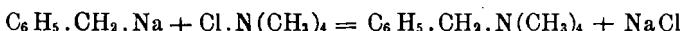
39. W. Schlenk und Johanna Holtz: Über Benzyl-tetramethyl-ammonium.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 5. Januar 1917.)

Im Anschluß an unsere Arbeit über das Triphenylmethyl-tetramethyl-ammonium¹⁾ waren wir bemüht, noch andere Verbindungen des Stickstoffs mit 5 Kohlenwasserstoffresten darzustellen. Mit den Versuchen, die einfachsten Pentaalkylverbindungen des Stickstoffs zu synthetisieren, sind wir noch zu keinem abschließenden Ergebnis gekommen. Indessen konnten wir im Benzyl-tetramethyl-ammonium, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_4$, eine gleichfalls recht einfache Verbindung aus der neuen Körperklasse darstellen.

Den Weg zur Gewinnung von Benzyl-tetramethyl-ammonium wiesen uns die beim Triphenylmethyl-tetramethyl-ammonium gemachten Erfahrungen; es war nämlich zu hoffen, daß Tetramethylammoniumchlorid sich mit Benzylnatrium in analoger Weise umsetzen läßt wie mit Triphenylmethylnatrium. Allerdings setzten Versuche in dieser Richtung den Besitz von Benzylnatrium voraus, einer noch unbekannten Verbindung. Über die Lösung der somit zuerst entstandenen Aufgabe — Darstellung von Benzylnatrium — wird in der vorausgehenden Abhandlung Mitteilung gemacht. Der weitere Verlauf unserer Untersuchung bestätigte unsere Erwartung, denn tatsächlich läßt sich die gewünschte Ammoniumverbindung durch die Umsetzung:



erhalten.

Nach verschiedenen Mißerfolgen führte uns die folgende Arbeitsweise zum Ziel:

Eine ätherische Lösung von Benzylnatrium — ihrer großen Zersetzungshälfte mit Kältemischung gekühlt — wurde in einer Stickstoff-Atmosphäre (unter absolutem Luftausschluß) mit scharfgetrocknetem Tetramethylammoniumchlorid versetzt. Das farblose Ammoniumsalz überzog sich allmählich mit einer dunkelroten Schicht, die sich z. T. feinpulverig ablöste. Nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde war die Umsetzung, die unter fortgesetztem starken Kühlen und zeitweisem Umschütteln ausgeführt wurde, beendet. (Da das rote Reaktions-

¹⁾ B. 49, 603 [1916].