

In trockenem 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, $C_6H_5.CH_2.N(CH_3)_4$, 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:

$$C_6H_5.CH_2.Na + Cl.N(CH_3)_4 = C_6H_5.CH_2.N(CH_3)_4 + NaCl$$

erhalten.

Nach verschiedenen Mißerfolgen führte uns die folgende Arbeitsweise zum Ziel:

Eine ätherische Lösung von Benzylnatrium — ihrer großen Zersetzlichkeit halber 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].

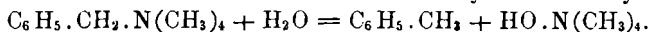
produkt sich an der Luft sofort zersetzte, wurden auch die weiteren Manipulationen unter Stickstoff vorgenommen.) Nach kurzem Absitzen wurde der Äther abgegossen und die Substanz mehrmals mit Gasolin gewaschen; die Entfernung des Äthers erwies sich nämlich als notwendig, da er bei zu langer Einwirkung den roten Körper entfärbt und zersetzt.

Während wir im Falle des Triphenylmethyl-tetramethylammoniums die in analoger Weise erhaltene Verbindung aus Pyridin umkrystallisieren konnten, kam dieses Lösungsmittel hier nicht in Betracht, da es unsere Substanz sofort zersetzte. Nachdem sich auch sonst kein geeignetes Lösungsmittel fand, mußten wir auf das Umkrystallisieren verzichten und unseren Körper mechanisch von seinen Beimengungen (Natriumchlorid und Tetramethylammoniumchlorid) trennen. Wir schlämmten deshalb die rote Verbindung vorsichtig vom farblosen Bodensatz ab, was durch den Umstand wesentlich erleichtert wurde, daß die gefärbte Substanz sich nach dem Umschütteln der Flüssigkeit viel langsamer absetzte als das in Gasolin rasch zu Boden fallende, kompaktere Chlornatrium und Tetramethylammoniumchlorid. Es ließ sich bei dieser Manipulation begreiflicherweise nicht vermeiden, daß trotz wiederholten Schlämmens eine — allerdings geringfügige — Menge der farblosen Salze mitgerissen wurde. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen (im Stickstoffstrom) wurde eine gewogene Menge der Substanz unter Stickstoff mit Wasser zersetzt, wobei sie zu Toluol und Tetramethylammoniumhydroxyd hydrolysiert wurde, und letztgenanntes Spaltungsprodukt titriert.

0.1151 g Sbst. verbrauchten 6.4 ccm $\frac{N}{10}$ -HCl, entspr. 0.04736 g $N(CH_3)_4$.
 $C_{11}H_{19}N$. Ber. N $(CH_3)_4$ 44.84. Gef. 41.17.

Der erhaltene Analysenfehler erklärt sich aus dem oben genannten Umstand, daß die Substanz nicht umkrystallisiert werden konnte und eine kleine Menge Chlorid als Verunreinigung enthielt.

Benzyl-tetramethyl-ammonium stellt, auf die beschriebene Weise erhalten, ein feinkörniges, leuchtend rotes Pulver dar (von ähnlicher Farbe wie das Triphenylmethyl-tetramethyl-ammonium). Es ist sehr Sauerstoff-empfindlich und verkohlt an der Luft. Mit Wasser setzt es sich unter Zischen um in Toluol und Tetramethylammoniumhydroxyd:



Auf ihr elektrolytisches Leitvermögen konnte die Substanz wegen ihrer Unlöslichkeit in allen in Betracht kommenden Lösungsmitteln nicht geprüft werden. Wir glauben aber, daß in der Substanz der Benzylrest sicherlich in ionogener Bindung mit dem Ammoniumrest sich befindet. Wir schließen das aus der großen Analogie der Substanz mit dem Triphenylmethyl-tetramethyl-ammonium, einer Analogie, welche in der glatten Spaltbarkeit mit Wasser, der großen Luft-empfindlichkeit und vor allem in der Tatsache des Gefärbtseins beider Verbindungen zum Ausdruck kommt.