

Benzyl-kollidiniumsals hat im Abdampfdruckstand bisher noch nicht einwandfrei nachgewiesen werden können.

Halle a. S., den 12. August 1922.

315. Hans Heinrich Schlubach und Eduard O. Goes:
Über den Mechanismus der Wurtz-Fittigschen Synthese
(3. Mitteilung über metallorganische Verbindungen)¹⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 11. August 1922.)

Die Arbeiten von F. S. Acree, P. Schorigin und W. Schlenk haben uns mit den Eigenschaften der Natriumalkyle genauer bekannt gemacht. Nachdem dann noch von dem einen von uns gefunden worden war, daß Kohlenoxyd mit verschiedenen Natriumalkylen schon bei Zimmertemperatur unter Bildung charakteristischer Produkte reagiert, lag es nahe, auf Grund dieser Kenntnisse nachzuprüfen, ob die von verschiedenen Autoren vermutete Bildung der Natriumalkyle bei der Wurtz-Fittigschen Synthese zutrifft.

Bereits F. Krafft²⁾ war auf Grund der Bildung der Zinkalkyle aus Zink und Halogenalkylen zu dem Schluß gelangt, daß in analoger Weise bei der Wurtz-Fittigschen Synthese Natriumalkyle als Zwischenprodukte auftreten müßten. J. U. Nef³⁾ zog dann aus dem von ihm beobachteten Verhalten des Phenylacetylen-natriums den Schluß, daß bei der Einwirkung von Brom-benzol auf Natrium Natriumphenyl entstehen müßte, und F. S. Acree⁴⁾ suchte diese Ansicht experimentell zu bestätigen, indem er zeigte, daß ein Gemisch von Brom-benzol und Natrium und das Einwirkungsprodukt von Natrium auf Diphenylquecksilber, in dem er Natriumphenyl annahm, in gleicher Weise auf verschiedene Reagenzien einwirken. In Erweiterung dieser Beobachtungen konnte P. Schorigin⁵⁾ nachweisen, daß auch Halogenalkyle der aliphatischen Reihe und Natrium sich gegenüber Aldehyden, Ketonen, Säure-estern und Kohlensäure analog verhalten wie Gemische von aliphatischen Quecksilberalkylen mit Natrium. W. Schlenk⁶⁾ gelang es dann, die diesen Untersuchungen zugrunde liegende Annahme, daß aus den Quecksilberalkylen und Natrium die Natriumalkyle entstehen, durch Reindarstellung der letzteren endgültig zu beweisen.

Vor kurzem konnte endlich der eine von uns⁷⁾ zeigen, daß Kohlenoxyd von Natriumalkylen der Fett- und aromatischen Reihe

¹⁾ 2. Mitteilung: B. 52, 1910 [1919].

²⁾ B. 19, 2219 [1886]; 21, 3185 [1888].

³⁾ A. 308, 291 [1899]. ⁴⁾ Am. 29, 588 [1903].

⁵⁾ B. 40, 3111 [1907]; 41, 2711, 2717, 2723 [1908]; 43, 1931 [1910].

⁶⁾ B. 50, 262 [1917]. ⁷⁾ B. 52, 1910 [1919].

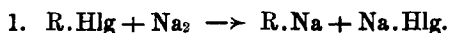
schon bei Zimmertemperatur absorbiert wird, und daß sich hierbei unter direktem Eintritt der Carbonylgruppe Ketone und tertiäre Alkohole bilden. Wir haben dieses Verhalten des Kohlenoxyds angewandt, um die bei der Wurtz-Fittigschen Synthese intermediär sich bildenden Natriumalkyle abzufangen und durch die Absorption dieses Gases und die Bildung der gleichen charakteristischen Produkte die Zwischenbildung der Natriumalkyle endgültig festzulegen.

Schüttelt man z. B. Brom-benzol in benzolischer Lösung mit Natrium in einer Atmosphäre von trockenem Kohlenoxyd, so erfolgt nach kurzer Zeit eine lebhafte Absorption des Gases, und es finden sich nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches die gleichen Produkte wie bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumphenyl: Benzophenon, Triphenyl-carbinol und Benzoesäure.

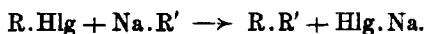
Bei der analogen Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Gemisch von Bromäthyl und Natrium in Äther läßt sich die Gasabsorption nicht so deutlich verfolgen, weil in diesem Falle bei der Reaktion neben flüssigen auch gasförmige Produkte gebildet werden. Aber auch hier lassen sich die charakteristischen Endprodukte Diäthylketon und Triäthyl-carbinol nachweisen.

Noch einen weiteren direkten Beweis für die Zwischenbildung der Natriumalkyle konnten wir erbringen. Während nach W. Schlenk die meisten Natriumalkyle farblose oder schwach gelbliche Körper sind, zeichnet sich das Benzylnatrium durch seine leuchtend rote Farbe aus. Übergießt man nun blanke Natriumscheiben mit Benzylchlorid, so beobachtet man, wie sie sich zuerst schön weinrot färben, erst dann gehen sie allmählich in die schon von S. Cannizzaro¹⁾ beschriebenen, dunkelblauen Körper über, die sämtliche Wurtz-Fittigschen Synthesen zu begleiten pflegen.

Diese Ergebnisse, im Verein mit den Beobachtungen von F. S. Acree und P. Schorigin, gestatten nunmehr den sicheren Schluß: Die Wurtz-Fittigsche Synthese verläuft über die Natriumalkyle:



Auf Grund der bekannten Eigenschaften der Natriumalkyle läßt sich nun der weitere Verlauf der Synthese bestimmen, wobei gleichzeitig ein Teil der vielfach beobachteten Nebenreaktionen eine befriedigende Erklärung findet. Nach F. S. Acree reagieren Halogenalkyle, in Petroläther gelöst, mit Natriumphenyl unter Bildung von Alkyl-benzol nach folgender Gleichung:



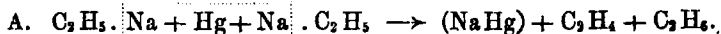
¹⁾ A. 121, 250 [1862].

Damit ist für den weiteren Verlauf der Synthese das Schema gegeben:

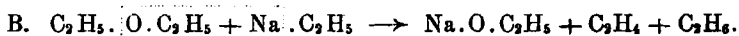


Diese Reaktion, die wir in Hinblick auf das Ziel der Synthese als die normale bezeichnen wollen, wird nun stets von Nebenreaktionen begleitet, in vielen Fällen durch diese fast vollständig verdrängt.

Bei der Durchsicht der umfangreichen Literatur über die zahllos ausgeführten Wurtz-Fittigschen Synthesen¹⁾ fällt es auf, daß bei Verwendung von Halogenalkylen der Fettreihe neben den Normalprodukten häufig ungesättigte Kohlenwasserstoffe beobachtet wurden. So erhielt A. Wurtz²⁾ bei Verwendung von Butyljodid ein Gemisch von Dibutyl, Butylen und Butan, C. Schorlemer³⁾ mit Isoamyljodid und Isopropyljodid neben dem Normalprodukt auch Propan und Propylen. Es liegen nun Beobachtungen von F. S. Acree und P. Schorigin vor, die zu dem Schluß führen, daß die intermediär gebildeten Natriumalkyle Anlaß zu diesen Nebenreaktionen gegeben haben. Letzterer Forscher fand nämlich⁴⁾, daß Natriumäthyl beim Erhitzen auf 100–170° nahezu quantitativ in gleiche Teile Äthan und Äthylen zerfällt, wobei das Natrium von dem gleichzeitig anwesenden Quecksilber als Amalgam aufgenommen wird. Er formuliert den Vorgang folgendermaßen:



Ferner fand er, daß bei Einwirkung von Natriumäthyl auf Äthyläther schon bei Zimmertemperatur ebenfalls Äthan und Äthylen im molekularen Verhältnis frei werden und gibt für den Vorgang folgendes Schema:



Die beiden Verbindungen entsprechen nun ganz den in den oben erwähnten Beispielen angeführten Nebenprodukten, und es fragt sich daher nur, ob die Bedingungen, unter denen sie entstehen, auch während der Wurtz-Fittigschen Synthese gegeben sind.

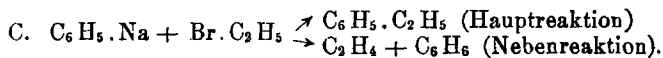
Für die thermische Zersetzung (A.) wird dies unwahrscheinlich, denn die meistens angewandten Lösungsmittel halten die Temperatur unter den Zersetzungspunkt der Natriumalkyle. Dagegen wird die Verwendung von Äther als Lösungsmittel (B.) stets zu einer gewissen Bildung von Äthan und Äthylen führen.

¹⁾ vergl. K. Elbs, Die synthetischen Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen II, 56 [1891].

²⁾ A. ch. [3] 44, 279 [1855]. ³⁾ A. 144, 164 [1867].

⁴⁾ B. 43, 1931 [1910].

Weiter ergibt nach F. S. Acree¹⁾ die zweite Phase der Synthese, die Einwirkung des Halogenalkyls auf das Natriumalkyl, in geringem Maße die gleichen Nebenprodukte. Er fand nämlich, daß bei der Einwirkung von Äthylbromid auf Natriumphenyl neben Äthyl-benzol geringe Mengen Äthylen und Benzol, bei Verwendung von Isoamyljodid Amylen und Benzol entstehen:



Wir haben diese Beobachtungen bestätigen können, denn wir fanden sowohl bei der Einwirkung von Bromäthyl als auch eines Gemisches von Bromäthyl und Brom-benzol auf Natrium reichliche Mengen Äthylen.

Es ergibt sich nun als die nächste Frage, in welche Stufen lassen sich die drei genannten Reaktionen der Natriumalkyle zerlegen, damit das gleiche Resultat verständlich wird?

Fassen wir z. B. die zuletzt genannte Einwirkung von Äthylbromid auf Natriumphenyl ins Auge, so hat der eine Rest (Äthyl) ein Wasserstoffatom abgegeben, während der andere Rest (Phenyl) ein Wasserstoffatom aufgenommen hat. Diese Wanderung des Wasserstoffes legt aber die Annahme nahe, daß die Reste intermediär als freie Radikale aufgetreten sind, die sich dann zu Äthylen und Benzol disproportioniert haben. Die Annahme einer solchen Disproportionierung hat nichts Befremdliches mehr, seitdem H. Wieland²⁾ nachdrücklich darauf hingewiesen hat, daß sie für wasserstoff-haltige Radikale typisch zu sein scheint, und seitdem er ganz kürzlich³⁾ speziell für das Phenyl zu dem gleichen Schluß gelangt ist, ja sogar vermutungsweise die Geltung auch für die Wurtz-Fittigsche Synthese geäußert hat.

Demnach haben wir hier ein neues Beispiel der allgemeinen Eigenschaft der wasserstoff-haltigen Radikale vor uns, die Absättigung ihrer freien Valenz nicht nur, wie früher allgemein angenommen, durch Polymerisation, sondern auch durch Wanderung eines Wasserstoffatoms zu suchen. Ein Rest, in dem dies leicht eintritt, bietet also von vornherein keine Aussicht, in freiem Zustande als Radikal isoliert werden zu können.

Der primäre Vorgang besteht also in der Abspaltung eines Wasserstoffatoms, und der Grad der Leichtigkeit, mit der dies geschieht, ist offenbar bei den verschiedenen Radikalen sehr verschieden. Entsprechend der geringeren Beweglichkeit der Wasserstoffatome im

¹⁾ Am. 29, 591 [1903].

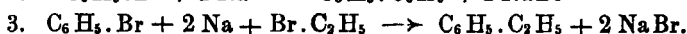
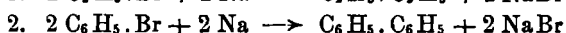
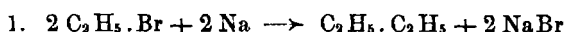
²⁾ A. 381, 202 [1911]. ³⁾ B. 55, 1816 [1922].

Benzol spaltet das Phenyl relativ schwer ein Wasserstoffatom ab, und die Triaryl-methyle unterliegen deshalb auch nur schwierig der Disproportionierung. Dagegen zeigen die niederen Glieder der Fettreihe vom Äthyl aufwärts eine starke Tendenz in dieser Richtung¹⁾; eine Ausnahme macht nur das Methyl selbst, das geringe Neigung zum Übergang in Methylen zeigt, denn aus Methyljodid und Natrium erhält man nur Äthan und kein Äthylen, das durch Polymerisation von Methylen entstanden sein könnte. Aber schon substituierte Methyle, wie das Phenyl-methyl, haben ein locker gebundenes Wasserstoffatom, und deshalb zeigt auch das Benzyl eine deutliche Tendenz zum Übergang in Phenyl-methylen resp. sein Polymeres, das Stilben.

Der abgespaltene Wasserstoff wird im allgemeinen von noch ungespaltenen Radikal-Molekülen aufgenommen werden und diese daher hydrieren. Man kann aber erwarten, daß bei Anwesenheit anderer leicht reduzierbarer Substanzen diese als Acceptoren für den Wasserstoff dienen können. Es liegt in der Tat eine Beobachtung von P. Schorigin²⁾ vor, daß die Natriumalkyle bei ihrer thermischen Zersetzung reduzierende Eigenschaften zeigen. Bei Einwirkung von Natriumäthyl auf Benzaldehyd erhielt er ein unreines Phenyl-äthyl-carbinol, das wahrscheinlich noch Benzylalkohol enthielt. Wir konnten durch einen Versuch, bei dem wir zur Unterstützung der Wirkung ein höher siedendes Lösungsmittel (Toluol) anwandten, diese Angaben bestätigen, außerdem durch Auffangen des gebildeten Äthylens nachweisen, daß auch unter diesen Bedingungen Wasserstoff abgespalten wird.

Gibt also diese Tendenz zur Wasserstoff-Abspaltung den Grund zu den Nebenreaktionen, so ist sie auch bestimmend für die Ausbeuten an Normalprodukten, die ja bei den Wurtz-Fittigschen Synthesen je nach den angewandten Reaktionskomponenten in den weitesten Grenzen schwanken. Auffallend gut sind sie bei den gemischt fett-aromatischen Synthesen nach Fittig, und die Gründe, die gerade in diesem Falle den so glatten Reaktionsverlauf bedingen, verdienen wegen der praktischen Bedeutung wohl besondere Beachtung.

Bei der Einwirkung eines Gemisches von Bromäthyl und Brom-benzol auf Natrium sind von vornherein drei Hauptprodukte zu erwarten:



¹⁾ vergl. z. B. die vollständige Disproportionierung des Diäthylstickstoffs: H. Wieland, A. 392, 129 [1912].

²⁾ B. 41, 2721 [1908].

Es sollten also Butan, Diphenyl und Äthyl-benzol in molekularen Mengen entstehen, was nach A. Wurtz¹⁾ bei nahe verwandten aliphatischen Halogenalkylen auch eintritt. Auch auf die Frage, warum die Reaktion fast ausschließlich nach der dritten Gleichung verläuft, konnte die Kohlenoxyd-Reaktion Antwort geben. Schüttelt man ein Gemisch molekularer Mengen von Bromäthyl und Brom-benzol mit Natrium in einer Kohlenoxyd-Atmosphäre, so deutet die zeitweilig sehr lebhaft Gasabsorption schon darauf hin, daß die Gleichung nach 1. kaum verläuft, denn sonst müßte gasförmiges Butan frei werden. Bei der Aufarbeitung findet man entsprechend nur Benzophenon, Triphenyl-carbinol und Benzoesäure, die Reaktionsprodukte des Kohlenoxyds auf Phenylnatrium, dagegen kein Diäthylketon und Triäthyl-carbinol, die Reaktionsprodukte des Kohlenoxyds auf Äthyl-natrium. Unter den gleichen Bedingungen bildet sich also das Natriumphenyl bedeutend leichter als das Natriumäthyl. Andererseits wirkt aber auf das so gebildete Natriumphenyl das unveränderte Bromäthyl viel schneller ein als das Brom-benzol²⁾. Die Reaktion verläuft also in der Hauptsache über folgende Phasen:

1. $C_6H_5.Br + 2 Na \rightarrow C_6H_5.Na + Na.Br,$
2. $C_2H_5.Na + Br.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.C_2H_5 + Na.Br.$

Nachdem so das Auftreten der Natriumalkyle als Zwischenstufe und ihre weiteren Reaktionen unter Bildung normaler und anomaler Produkte festgelegt wurde, ergibt sich die weitere Frage: Wie entstehen die Natriumalkyle aus den Halogenalkylen? Bekanntlich hat Kekulé für derartige Reaktionen mit doppelter Umsetzung seine Theorie der Polymoleküle aufgestellt. Bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf zweiwertige Metalle findet eine solche Addition, wie sie die Theorie vorsieht, tatsächlich statt; sie ist beim Zink, Quecksilber, Magnesium und Calcium beobachtet worden. Hierbei entstehen valenzchemisch gesättigte Verbindungen. Anders müßten derartige Körper beim einwertigen Natrium valenzchemisch ungesättigt und daher sehr labil, vielleicht stark gefärbt sein. Dieser Gedanke hat wohl dazu geführt, sie in den dunkelblauen Produkten zu suchen³⁾, die alle Wurtz-Fittigschen Synthesen zu begleiten pflegen.

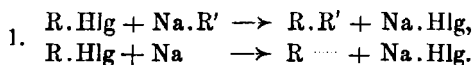
¹⁾ A. 96, 364 [1855]; F. Just, A. 220, 150 [1883].

²⁾ F. Ullmann, A. 332, 40 [1904], findet, daß sich aus Brom-benzol und Natrium Diphenyl nur in einer Ausbeute von 5% bildet; E. Späth, M. 34, 1991 [1913], beobachtet analog, daß Brom-benzol viel schwerer auf Phenyl-magnesiumbromid einwirkt als Bromäthyl.

³⁾ vergl. z. B. J. Bouis, C. r. 59, 288 [1854]; F. Krafft und J. Götting, B. 21, 3181 [1888].

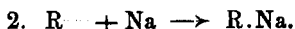
In der Annahme, daß ein solches hypothetisches Zwischenprodukt mit steigender Größe des Alkylrestes an Stabilität zunähme, wurde das Cetyl-bromid als Ausgangsmaterial gewählt. Eine Beobachtung von K. K. B. Sorabji¹⁾, daß bei der Einwirkung von Cetyljodid auf Natrium »irridiscent flakes« auftreten, eröffnete für die Isolierung eines solchen Zwischenproduktes noch besondere Aussichten. Schüttelt man Cetylbromid in ätherischer Lösung mit Natrium, so treten in der Tat die erwähnten Flitter auf, später bildet sich der alle diese Reaktionen begleitende blaugraue Schlamm. Isoliert man vorher die Flitter unter Stickstoff in der von W. Schlenk²⁾ angegebenen Apparatur, so findet man, daß sie keine organischen Bestandteile enthalten, mithin nicht das gesuchte Zwischenprodukt sein können.

Wenn auch durch dieses negative Ergebnis die Bildung derartiger Zwischenprodukte keineswegs ausgeschlossen ist, so führen doch andere Überlegungen dazu, daß es zweckmäßiger ist, sich den Vorgang in anderer Weise vorzustellen: Es ist festgestellt worden, daß man für die Erklärung des anomalen Verlaufes der Einwirkung von Halogenalkylen auf Natriumalkyle die vorübergehende Bildung freier Alkyle heranziehen kann. Wie eine Gegenüberstellung der Formelbilder zeigt, ist es nur eine Konsequenz dieser Anschauung, wenn man bei der Einwirkung der Halogenalkyle auf Natrium selbst die Zwischenbildung freier Alkyle annimmt:



Die treibende Kraft der Reaktion, die Affinität des Halogens zum Metall, ist in beiden Fällen die gleiche. Diese Abspaltung des Halogens durch Metalle unter Bildung von Radikalen ist uns von der Triphenyl-methyl-Chemie her eine durchaus vertraute Erscheinung.

Durch die eingehende Untersuchung von W. Schlenk²⁾ wurde festgestellt, daß die leichte Addition von Alkalimetallen eine für freie organische Radikale charakteristische Eigentümlichkeit ist. Es ergibt sich daher als zweite Phase, daß die gebildeten Alkyle Natrium addieren und so in die Natriumalkyle übergehen:



Bei der genau beobachteten Einwirkung von Triphenylmethylchlorid auf Natrium-amalgam hat W. Schlenk ja in der Tat festgestellt, daß die Bildung des Triphenylmethyl-natriums in diesen zwei Phasen erfolgt.

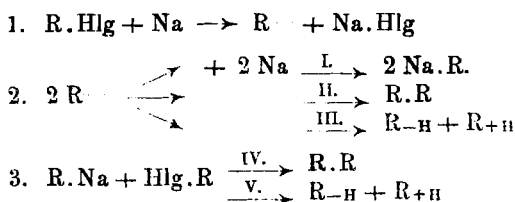
Haben die frei werdenden Alkyle die Eigentümlichkeit, leicht ein Wasserstoffatom abzuspalten, so kann die oben erwähnte Disproportionierung natürlich schon in dieser ersten Phase erfolgen und da-

¹⁾ Soc. 47, 37 [1885]. ²⁾ B. 46, 2845 [1913].

³⁾ B. 49, 608 [1916].

durch von vornherein die Ausbeute an Normalprodukten beeinträchtigt werden.

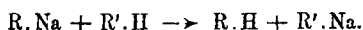
Fassen wir die gewonnenen Ergebnisse über den Reaktionsverlauf der Wurtz-Fittigschen Synthese zusammen, so können wir dafür folgendes allgemeine Schema aufstellen:



In erster Phase entsteht aus dem Halogenalkyl das entsprechende Alkyl. Dieses addiert in zweiter Phase entweder Natrium (I.) unter Bildung von Natriumalkyl oder es polymerisiert sich zum gesättigten Kohlenwasserstoff (II.) oder es tritt Disproportionierung ein (III.), wenn ein Wasserstoffatom leicht ablösbar ist. In dritter Phase endlich reagiert das gebildete Natriumalkyl mit noch vorhandenem Halogenalkyl unter Bildung des gesättigten Kohlenwasserstoffs (IV.), oder es tritt auch hier Disproportionierung (V.) ein.

Aus diesem Schema lassen sich unter Berücksichtigung der Natur der angewandten Halogenalkyle die zu erwartenden Ausbeuten an Normalprodukten ableiten. Sie finden in der umfangreichen Literatur¹⁾ ihre experimentelle Bestätigung: In der aliphatischen Reihe überwiegen vom Äthyl aufwärts die Reaktionen III. und V., beim Methyl selbst dagegen überwiegt die Reaktion IV. und vielleicht auch II., die Ausbeuten an gesättigten Kohlenwasserstoffen sind gute. Mit zunehmender Länge der Kette in der Fettreihe tritt jedoch Reaktion III. gegen II. oder IV. zurück, und man erhält ebenfalls gute Ausbeuten, z. B. an Dicetyl aus Cetyl bromid, namentlich bei niedriger Temperatur. In der aromatischen Reihe bilden sich die Natriumalkyle nach Reaktion I. recht glatt, dafür reagiert das weniger reaktionsfähige, aromatisch gebundene Halogen schlecht nach Reaktion IV., aliphatisch gebundenes Halogen dagegen gut.

Auch die Natur des angewandten Lösungsmittels kann Komplikationen herbeiführen. Wir haben die Einwirkung des Natriumäthyls auf Äthyläther bereits erwähnt. Aber sogar auf aromatische Kohlenwasserstoffe (untersucht wurden Benzol und seine Homologen) wirken nach P. Schorigin²⁾ aliphatische Natriumalkyle nach der Gleichung ein:



¹⁾ vergl. K. Elbs, l. c.

²⁾ B. 43, 1931 [1910].

Setzen sich die Natriumalkyle sogar mit dem stabilen Benzol um, so ist natürlich auch die Möglichkeit gegeben, daß sie mit dem Benzolkern des angewandten aromatischen Halogenalkyls selbst in Reaktion treten. Es darf daher nicht wundernehmen, wenn die Reaktion bisweilen einen sehr komplizierten Verlauf nimmt, wie namentlich die Arbeiten von M. Weiler¹⁾, in neuester Zeit auch eine Untersuchung von W. Fuchs und H. Metz¹⁾ illustriert. In letzterem Falle ist die Bildung von Phenoläthern wohl auf die Reaktion des Luft-Sauerstoffs auf die Natriumalkyle und die Einwirkung letzterer auf das Lösungsmittel (Äther) zurückzuführen.

So bietet das Studium der Wurtz-Fittigschen Synthese ein neues Beispiel der überraschend großen und vielseitigen Reaktionsfähigkeit der Natriumalkyle, letztere gibt uns aber zugleich den Schlüssel zur Erklärung der Entartung in die Hand, der die Synthese in so vielen Fällen unterliegt.

Wie anfangs erwähnt, sind in den blauen Produkten, die bei allen Synthesen aufzutreten pflegen, Natrium-Komplexverbindungen gesucht worden. Daß es sich nicht um die Natriumalkyle selbst handeln kann, steht nach ihrer Reindarstellung durch W. Schlenk fest. Schon P. Schorigin²⁾ hat sich eingehend mit den blauen Körpern befaßt und ist zu dem Resultat gelangt, daß die Blaufärbung auf anorganische Produkte zurückzuführen ist. Auf Grund von Versuchen, die wir mit dem blauen Produkt aus Benzylchlorid und Natrium machten, können wir dies Ergebnis bestätigen. Es handelt sich um Chlornatrium, das seine Färbung den gleichen Ursachen verdankt, wie das blaue Steinsalz. Die bei diesen Versuchen gemachte Beobachtung, daß primär das Benzylnatrium auftritt und dann erst sich die blauen Körper bilden, ist eine weitere Stütze unserer Anschauung. Es sind daher nicht, wie F. Krafft und J. Götting meinen⁴⁾, die blauen Körper »ganz wesentliche Zwischenprodukte« der Reaktion, sondern nur unwesentliche anorganische Endprodukte.

Die charakteristischen Folgeerscheinungen, aus denen wir auf die Präexistenz freier Radikale schließen, finden sich nicht nur bei den Natriumalkylen, sie lassen sich viel allgemeiner bei vielen metallorganischen Verbindungen nachweisen⁵⁾. So sind die reduzierenden Eigenschaften der Zink- und Magnesium-halogenalkyle längst bekannt und genau untersucht. Eine weitere Parallele findet sich in der Beobachtung von E. Späth⁶⁾, daß bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Grignardsche Verbindungen die gleichen ano-

¹⁾ B. 27, 2521 [1894]; 29, 111 [1896]; 33, 334 [1900].

²⁾ B. 55, 738 [1922]. ³⁾ B. 41, 2712 [1908]. ⁴⁾ B. 21, 3181 [1888].

⁵⁾ vergl. K. Heß, B. 54, 2043 [1921]. ⁶⁾ M. 34, 1965 [1913].

malen Nebenprodukte auftreten, wie F. S. Acree sie bei der Einwirkung auf Natriumalkyle festgestellt hat.

Er erhält z. B., besonders wenn er bei höherer Temperatur arbeitet, aus Äthyl-magnesiumbromid und Äthylbromid neben Spuren von Butan fast molekulare Mengen von Äthylen und Äthan, aus Äthyl-magnesiumjodid und *n*-Propyljodid hauptsächlich Äthylen, Propylen, Äthan und Propan. Auch für die hervorgehobene Sonderstellung des Methyls finden sich Beispiele: Nach Garzarolli-Thurnlackh¹⁾ wird Chloral durch Zinkäthyl, nicht durch Zinkmethyl zum Trichlor-äthylalkohol reduziert. E. Späth findet, daß sich bei der Reaktion von Methyl-magnesiumjodid mit Methyljodid quantitativ Äthan und kein Äthylen bildet²⁾.

Wir schließen uns daher der Ansicht von E. Späth an, der als erste Phase bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf die Grignardschen Verbindungen die Bildung freier Alkyle annimmt, und möchten diese Erklärung auch auf die anderen anomalen Reaktionen, wie z. B. die Reduktionswirkung, ausgedehnt wissen. Die Annahme eines Magnesiumhalogenwasserstoffs zur Erklärung dieser Wirkung durch K. Heß³⁾ erscheint uns daher entbehrlich, und wir sehen gerade in der Beobachtung dieses Forschers, daß die reduzierende Wirkung der Grignardschen Verbindungen bei höherer Temperatur überwiegt, eine wertvolle Stütze für unsere Annahme.

Beschreibung der Versuche.

1. Einwirkung von Kohlenoxyd auf Brom-benzol und Natrium.

Es wurde die schon früher beschriebene Apparatur⁴⁾ benutzt. 46 g blanke Natrium-Schnitzel (2 Atome), wurden in der Schüttel-Ente mit 100 ccm trockenem Benzol überschichtet und portionsweise insgesamt 78.5 g ($\frac{1}{2}$ Mol) Brom-benzol innerhalb von 4 Tagen zugegeben. $\frac{1}{2}$ Stde. nach Zugabe der ersten Portion trat Trübung ein, nach 2 Stdn. begann die Gasabsorption, nach 8 Tagen war sie praktisch zum Stillstand gekommen. Flüssigkeit und grauer Schlamm wurden in einen hohen Standzylinder gespült, die zurückbleibenden blanken Natriumstücke vorsichtig mit Wasser zersetzt und mit $\frac{1}{10}$ -Salzsäure titriert.

Es ergab sich, daß 21.7 g Natrium unverändert geblieben waren.

Ber. 2 Atome Natrium auf 1 Mol Brom-benzol verbraucht: 50.0. Gef. 52.7.

Da sich in dem grauen Schlamm zweifellos noch Natriumflitter befanden, kann das Resultat befriedigen.

¹⁾ A. 210, 63 [1881].

²⁾ vergl. aber für eine reduzierende Wirkung des Methyl-magnesiumjodids: S. Skraup und M. Moser, B. 55, 1082 [1922].

³⁾ l. c.

⁴⁾ B. 52, 1912 [1919].

Der Inhalt des Standzylinders wurde nach 12-stündigem Stehen vorsichtig mit Wasser zersetzt, die klare, braune Benzol-Lösung abgehoben und die wäßrig-alkalische Schicht angesäuert. Es fielen 1.2 g einer weißen Säure aus, die nach der Reinigung durch Schmelzpunkt und Mischprobe als Benzoesäure erkannt wurde.

Die benzolische Lösung wurde abgedampft und der braune Rückstand einen Monat im Eisschrank aufbewahrt. Da sich in dieser Zeit nur sehr geringe Mengen von Krystallen abgeschieden hatten, wurde der gesamte Rückstand im Vakuum (14 mm) destilliert: I. 80—145°: 1 g; II. 146—180°: 6 g. Fraktion I erstarrte und gab 0.8 g reines Diphenyl vom Schmp. 70.5°, Mischprobe 70.5°. Fraktion II wurde durch erneute Vakuum-Destillation zerlegt:

a) 110—145°

b) 146—170° 2.6 g.

Teil b) gab, mit Phenyl-hydrazin nach E. Fischer¹⁾ behandelt, ein Phenyl-hydrazon vom Schmp. 136°, Mischprobe mit Benzophenon-Phenyl-hydrazon 137°.

Bei einem etwas anders aufgearbeiteten Versuch konnte auch Triphenyl-carbinol isoliert werden: Das Reaktionsgemisch aus 1.8 g Natrium mit 3.2 g Brom-benzol in 30 ccm Benzol wurde direkt durch Filtration von dem grauen Schlamm getrennt. Die benzolische Lösung gab beim Eindampfen und Versetzen mit Ligroin Krystalle vom Schmp. 158—159°, Mischprobe mit Triphenyl-carbinol 159°.

2. Einwirkung von Kohlenoxyd auf Bromäthyl und Natrium.

Da sich bei der Reaktion auch gasförmige Produkte bilden, konnte die Absorption des Kohlenoxyds nicht gemessen werden. Es wurde daher während des ganzen Versuches ein langsamer Strom Kohlenoxyd durch die Schüttel-Ente geleitet, der einen Teil des angewandten Bromäthyls mitriß. 35 g Natrium wurden mit 150 ccm Äther überschichtet und insgesamt 330 g Bromäthyl innerhalb 10 Tagen in Portionen von je 2 ccm zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde noch zwei Tage geschüttelt, dann wie oben aufgearbeitet.

Es wurden 13.1 g Öl erhalten, das folgende Fraktionen ergab: I. bis 70°, II. 70—130°, III. 130—150°, IV. Rückstand. Fraktion II wurde mit einer wäßrig-alkoholischen Semicarbazid-Lösung in verschlossener Flasche mehrere Tage bei 100° stehen gelassen, die Flüssigkeit im Vakuum verdampft und der Rückstand mit Benzol warm ausgezogen. Nach mehrfachem Umkrystallisieren wurden 0.3 g Krystalle vom Schmp. 139° erhalten, Mischprobe mit Diäthylketon-Semicarbazon 139°. Fraktion III wurde mit dem Rückstand vereinigt und einen Tag lang auf 130° erhitzt, um Reste von Diäthylketon zu entfernen. Darauf wurde im Vakuum (11 mm) destilliert: a) 40—60° n_D^{20} 1.4278, b) 60—90° 1.4345, c) 90—110° 1.4440.

¹⁾ B. 17, 576 [1884].

Da reines, synthetisches Triäthyl-carbinol $n_D^{20.2}$ 1.4272 zeigte, war Teil a) als rein anzusehen und wurde daher analysiert:

0.1081 g Sbst.: 0.2864 g CO_2 , 0.1350 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 72.34, H 13.88.

Gef. » 72.28, » 13.97.

Damit ist auch die Anwesenheit von Triäthyl-carbinol bewiesen. Aus den höheren Fraktionen konnte kein einheitlicher Körper herausgearbeitet werden.

Bei zwei Versuchen wurden die Abgase durch Bromwasser geleitet und das erhaltene Öl destilliert: a) 36–128°, b) 128–133°, n_D^{21} 1.5333, c) 133–144°, n_D^{21} 1.5300.

Da reines Äthylbromid n_D^{21} 1.5356 zeigte, wurde Fraktion b) analysiert,

0.1344 g Sbst.: 0.2679 g AgBr .

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$. Ber. Br 85.08. Gef. Br 84.83.

3. Einwirkung von Cetyl bromid auf Natrium.

Die von H. Fridau¹⁾ angegebene Darstellungsweise für das Bromid wurde verbessert: 20 g Cetylalkohol wurden in 100 ccm Chloroform gelöst und in kleinen Portionen mit überschüssigem Phosphorpentabromid (40 g) versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde kurz auf dem Wasserbade erhitzt und in Eiswasser gegossen. Dabei ausfallende weiße Schlieren wurden durch Äther in Lösung gebracht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels ging der Hauptteil bei 187–188° über, Schmp. 14–15°, Ausbeute 64 %.

4 g Natrium ($3/20$ Atom) wurden mit 100 ccm Äther überschichtet und 15.3 g ($1/20$ Mol) Cetyl bromid, in wenig Äther gelöst, zugegeben. Eine Absorption von Kohlenoxyd fand auch nach längerem Schütteln nicht statt. Dagegen wurden nach zwei Tagen metallisch glänzende Schuppen sichtbar. Sie wurden ausgelesen und unter Stickstoff auf ein Filter gebracht, getrocknet und mit Wasser zersetzt. In der Lösung ließ sich keinerlei organische Substanz nachweisen.

Bei einem anderen Versuch wurden zu 0.5 g Natrium unter Äther 3 g Cetyl bromid gegeben, in ein Bombenrohr eingeschlossen und 8 Tage bei 30° aufbewahrt. Das Natrium war in ein leuchtend blaues Pulver zerfallen. Beim Abkühlen erfüllte sich die Lösung mit perlmutterglänzenden Krystallen, die sich als reines Dicetyl vom Schmp. 70.5° erwiesen. Ausbeute 88 %.

4. Benzylchlorid und Natrium.

2.3 g ($1/10$ Atom) Natrium-Scheiben wurden in einer Stöpselflasche mit 6.5 g ($1/20$ Mol) Benzylchlorid übergossen und bei 30° stehen ge-

¹⁾ A. 83, 15 [1852].

lassen. Nach 5 Stdn. waren die Scheiben weinrot angelaufen, nach 12 Stdn. waren sie rotviolett geworden, nach 36 Stdn. blauviolett, schließlich blauschwarz. Nach 3 Wochen wurden die überkrusteten Natriumstücke unter Stickstoff sorgfältig mit trockenem Äther gewaschen, die Krusten abgelöst, wiederholt mit Äther gewaschen, schließlich in ein Schlenksches Wägegefäß eingefüllt. Das so erhaltene Produkt war leuchtend blauviolett und an der Luft beständig.

0.2207 g Sbst.: 0.2543 g Na_2SO_4 . — 0.1699 g Sbst.: 0.1937 g Na_2SO_4 . — 0.2978 g Sbst.: 0.6626 g AgCl .

Zur Bestimmung des Gehaltes an organischer Substanz wurde das Pulver mit Wasser zersetzt und die wäßrige Lösung 2 Tage im Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen.

0.4680 g Sbst.: 0.0220 g organ. Sbst.

Verhältnis Chlor: Natrium im Chlornatrium 1:0.648, gel. 1:0.688, mithin ein geringer Überschuß an Natrium. Gehalt an organischer Substanz: 4.70 %.

5. Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Gemisch von Bromäthyl mit Brom-benzol und Natrium.

Zwei große Schüttel-Enten wurden mit je 24 g Natrium und 100 ccm Äther beschickt und in jede unter Durchleiten eines schwachen Stromes von Kohlenoxyd ein Gemisch von 78 g Brom-benzol ($\frac{1}{2}$ Mol) und 54 g Bromäthyl ($\frac{1}{2}$ Mol) innerhalb 12 Tagen zugegeben. Manchmal, besonders nach Zugabe einer frischen Portion des Halogenalkyls, war lebhafte Gasabsorption zu beobachten. Nach 15 Tagen wurde der Versuch abgebrochen und in der beschriebenen Weise aufgearbeitet. Ausbeute: 108 g Rohöl aus je 1 Mol Brom-benzol und Bromäthyl.

Destilliert wurden 261 g: I. —36°: 20 g; II. 37—90°: 2 g; III. 90—130°: 8 g; IV. 130—134°: 71.5 g; V. 136—139°: 0.4 g; VI. 139—145°: 2 g; VII. 145—160°: 9 g; VIII. Rückstand. Fraktion I enthielt neben Äther noch etwas Bromäthyl, wie die Beilstein-Probe zeigte. Fraktion II enthielt Benzol, nach Eintragen in rauchende Salpetersäure konnte bald der Geruch des Nitrobenzols wahrgenommen werden. Fraktion III wurde mit Semicarbazid auf Diäthylketon geprüft, jedoch ohne Erfolg. Fraktion IV bestand fast ausschließlich aus Äthyl-benzol. Bei nochmaliger Destillation ging es konstant bei 133—134° über, durch Oxydation mit Salpetersäure wurde Benzoesäure erhalten. Fraktion VI war stark bromhaltig, enthielt also noch Brombenzol.

Der Rückstand, ein zähflüssiges Öl, wurde im Vakuum destilliert: I. 55—90°: 5.3 g; II. 90—114°: 1.0 g; III. 114—145°: 3.5 g; IV. 146—165°: 5.5 g; V. 165—185°: 11.0 g. Fraktion I und II wurden mehrere Stunden mit Semicarbazid-Lösung erhitzt, die erhaltenen Krystalle aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 177°. Mischprobe mit reinem Äthyl-phenyl-keton-Semicarbazon 178°.

0.1562 g Sbst.: 0.3601 g CO₂, 0.0987 g H₂O. — 0.1473 g Sbst.: 29.6 ccm N (20°, 719 mm).

C₁₀H₁₃ON₃. Ber. C 62.82, H 6.81, N 21.99.

Gef. » 62.90, » 7.07, » 22.09.

Fraktion III enthielt hauptsächlich Diphenyl. Fraktion IV und V wurden mit Semicarbazid-Lösung behandelt und Krystalle vom Schmp. 167° erhalten. Mischprobe mit reinem Benzophenon-Semicarbazon 167°.

Aus der wäßrig-alkalischen Lösung wurden 6.5 g Benzoesäure gewonnen, die durch Bromwasser geleiteten Abgase ergaben 0.4 g Äthylenbromid.

6. Einwirkung von Natriumäthyl auf Benzaldehyd.

Zu 15 g Natrium-Scheiben unter 100 ccm trockenem Toluol wurden 25 g Quecksilberdiäthyl, mit 25 ccm Toluol verdünnt, zugegeben und ein langsamer Strom trocknen Stickstoffs durchgeleitet. Nach 1-stündigem Stehen wurde langsam erhitzt. Bei 60° trat langsame Gasentwicklung ein, bei 80° wurde sie lebhaft. Nun wurden 20 g frisch destillierter Benzaldehyd, mit Toluol verdünnt, tropfenweise innerhalb 2 Stdn. zugegeben. Es setzte eine lebhafte Reaktion ein, durch die das Toluol bald zum Sieden gelangte. Die Gasentwicklung war während der Operation unregelmäßig. Durch vorgelegtes Bromwasser wurde die Bildung von Äthylen bestätigt. Die Toluol-Lösung wurde von dem braunen Bodenkörper abdekantiert, das Lösungsmittel abdestilliert. Die geringe Menge zurückbleibenden Öls ergab bei der Vakuum-Destillation keine Spur einer Fraktion, in der Benzylalkohol hätte enthalten sein können. Der Kolbenrückstand wurde nacheinander mit feuchtem Äther, Alkohol und Wasser zersetzt, die getrocknete ätherische Lösung nach Verjagen des Lösungsmittels im Vakuum (12 mm) destilliert: 93—95°: 2 g. Es wurde kein Vorlauf erhalten, Benzaldehyd war nicht nachzuweisen. Das Öl zeigte ein spez. Gew. von $d_4^0 = 1.019$ (Schorigin fand $d_4^0 = 1.020$ und 1.017), während reines Phenyl-äthyl-carbinol $d_4^0 = 1.012$ haben sollte, Benzylalkohol dagegen, der bei fast der gleichen Temperatur siedet, $d_{15.4}^0 = 1.0507$.

Bei der Oxydation mit Beckmannscher Chromsäure-Mischung wurde Phenyl-äthyl-keton erhalten, das durch sein Semicarbazon (Schmp. 177°) identifiziert wurde, außerdem aber 0.4 g Benzoesäure.