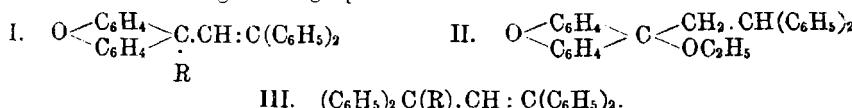


268. Karl Ziegler und Fritz Thielmann: Über Alkalimetall als Reagens auf abgeschwächte Valenzen in organischen Verbindungen.

(Eingegangen am 23. Mai 1923.)

Vor kurzem hat P. Schorin¹⁾ über die Einwirkung von Natrium-metall auf einige Äther berichtet. Bei den von ihm untersuchten Beispielen sind zur Erzielung einer Zersetzung so hohe Temperaturen erforderlich, daß er als Reaktionsprodukte komplizierte Gemenge verschiedener Substanzen erhält, die keinen wirklich eindeutigen und zwingenden Schluß auf den Mechanismus der Umsetzung zulassen.

Gelegentlich von Untersuchungen über Tetraaryl-allyl-Radikale²⁾, die später veröffentlicht werden sollen, beobachteten wir, daß gewisse Äther durch Alkalimetall äußerst leicht schon in der Kälte an der Sauerstoff-Brücke aufgespalten werden. Wir beabsichtigten, den 9-[β, β-Diphenyl-vinyl]-xanthyl-äthyl-äther (I, R = O. C₂H₅) über ein Schlenk-sches Natrium-Additionsprodukt zu dem gesättigten 9-[β, β-Diphenyl-äthyl]-xanthyl-äthyl-äther (II) zu reduzieren, bekamen aber als einziges Reaktionsprodukt das 9-[β, β-Diphenyl-vinyl]-xanthyl-natrium (I, R = Na), eine Verbindung, die schon vorher von uns aus dem isolierten 9-[β, β-Diphenyl-vinyl]-xanthyl-Radikal³⁾ (I, R = 0) mit Natriummetall erhalten worden war. Die Äthoxygruppe war also durch das Metall glatt abgespalten worden.



Dies veranlaßte uns zunächst, die Einwirkung von Alkalimetall auf eine Reihe analoger und verwandter Äther zu studieren. Es ergab sich, daß alle untersuchten, im Nachstehenden beschriebenen Äther durch das Metall im Sinne der Gleichung R.O.R' + 2K = R.K + K.O.R' gespalten werden.

Wir ließen unter den von Schlenk⁵⁾ für ähnliche Versuche ausgearbeiteten Bedingungen Natrium- oder Kalium-Pulver, meist jedoch die äußerst reaktionsfähige flüssige Kalium-Natrium-Legierung⁵⁾ auf die Lösungen oder Suspension der Substanzen in absol. Äthyläther bei Zimmertemperatur unter kräftigem Schütteln einwirken. Die erhaltenen, tiefgefärbten, metallorganischen Verbindungen wurden nicht in reiner Form isoliert. Ihre Konstitution ließ sich jedoch stets durch Untersuchung ihrer Umsetzungsprodukte eindeutig bestimmen, die meist durch Mischprobe mit bekanntem Material identifiziert wurden.

1. [1.1.3.3-Tetraphenyl-allyl]-äthyl-äther-(1) (III, R = OC₂H₅) liefert das tiefrote, in Äther sehr schwer lösliche, krystalline Tetraphenyl-allyl-Kalium (III, R = K), das durch Zersetzen mit etwas Alkohol glatt in das bekannte 1.1.3.3-Tetraphenyl-propen (III, R = H) vom Schmp. 127—128° übergeht.

2a und 2b. Triphenylmethyl-äthyl-(a) und -phenyl-äther(b) lassen sich sehr schnell in Triphenylmethyl-Kalium⁶⁾ umwandeln.

¹⁾ B. 56 176 [1923].

²⁾ Einen kurzen Überblick über diese interessante Körpergruppe habe ich am 21. April 1923 auf der »Tagung der Dozenten der Chemie der Südwestdeutschen Hochschulen« zu Heidelberg gegeben.

³⁾ B. 55, 2264, 2276 [1922].

⁴⁾ B. 46, 2843 [1913].

⁵⁾ vergl. B. 48, 527 [1915].

⁶⁾ vergl. B. 47, 1664 [1914].

Mit Alkohol bildet sich hieraus Triphenyl-methan vom Schmp. 92—93°. Der bei 2b erhaltenen ätherischen Lösung ließ sich mit Wasser Kalium-phenolat entziehen, aus dem das Phenol nach dem Ansäuern leicht zu isolieren war.

3a und 3b. Benzhydryl-äthyl-äther (a) und Di-benzhydryl-äther (b) geben beide das intensiv gelbe, in Äther sehr schwer lösliche Diphenylmethyl-Kalium. Zur Identifizierung führten wir beide Präparate durch Behandlung mit Kohlendioxyd in Diphenyl-essigsäure vom Schmp. 148° über.

Das Diphenylmethyl-Kalium ist schon früher neben Triphenylmethyl-Kalium von Schlenk⁷⁾ aus Pentaphenyl-äthan und Kalium dargestellt worden.

4. Benzophenon-dimethylacetal (α, α -Dimethoxy-diphenyl-methan) gibt an das Alkalimetall eine Methoxygruppe ab. Es bildet sich neben Kaliummethyllat das α -Methoxy-diphenylmethyl-Kalium, $(C_6H_5)_2C(OCH_3)K$, eine schwer lösliche, braungelbe Substanz, die mit Kohlendioxyd in das Kaliumsalz der Methyläther-benzilsäure übergeht. Die daraus hergestellte freie Säure ist an ihrem Schmelzpunkt und an der Rottfärbung mit konz. Schwefelsäure leicht als solche zu erkennen⁸⁾.

5. Diesen sauerstoff-haltigen Substanzen schließt sich der Thio-äther Triphenylmethyl-phenyl-sulfid⁹⁾ in seinem Verhalten eng an. Man bekommt aus ihm wieder Triphenylmethyl-Kalium, erkennbar an seinem leichten Übergang in Triphenyl-methan, und Thiophenol-Kalium, das nach dem Zersetzen der gefärbten Kaliumverbindung mit etwas Alkohol der ätherischen Lösung durch Wasser entzogen werden kann. Das daraus abgeschiedene Thiophenol ließ sich durch den Geruch und die Fähigkeit zur Bildung eines schwerlöslichen Quecksilbersalzes leicht identifizieren.

Wie haben wir uns nun den Mechanismus dieser Spaltungsreaktionen vorzustellen?

Man könnte zunächst daran denken, daß die beschriebenen Äther in geringem Grade gemäß der Gleichung $R.O.R' \rightleftharpoons R\cdot + O.R'$ dissoziiert wären, und daß die so gebildeten Radikale mit dem Alkalimetall reagierten. Für den Thioäther (5) und den Triphenylmethyl-phenyl-äther (2b) wäre dieser Erklärungsversuch zunächst nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen; denn das Triphenylmethyl-phenyl-sulfid (5) zerfällt bei höheren Temperaturen, wobei, wie H. Lecher¹⁰⁾ zeigen konnte, Triphenyl-methan entsteht, und auch der Triphenylmethyl-phenyl-äther scheint sich ähnlich zu verhalten; denn er wird durch 2-stdg. Kochen unter Luftzutritt in siedendem α -Methyl-naphthalin (Sdp. 241°) völlig zerstört, wie wir durch einen vorläufigen Versuch zeigen konnten¹¹⁾.

7) B. 47, 1672 [1914].

8) Der Schmp. der Methyläther-benzilsäure wird in der Literatur einmal zu 99—100° (A. 390, 372 [1912]), ein andermal zu 111—112° (A. 380, 271 [1911]) angegeben. Wir fanden ihn bei 107°. Unsere Säure gab mit Schwefelsäure die gleiche Halochromie wie Benzilsäure, was bestimmt zu erwarten war, da sie ja ein Substitutionsprodukt des Benzhydryl-methyläthers ist, der durch Schwefelsäure glatt gespalten wird.

9) J. pr. [2] 82, 525 [1910]. 10) B. 48, 529 [1915].

11) vergl. auch den Zerfall des Hydrochinon-bis-triphenylmethyl-äthers in der Hitze.

Jedoch ist diese Annahme bei den übrigen Äthern sehr wenig wahrscheinlich, und besonders beim Triphenylmethyl-äthyl-äther (2a), der mit Alkalimetall mindestens ebenso schnell reagiert wie der Phenyläther (2b), könnten wir zeigen, daß er sich aus seiner Lösung in α -Methyl-naphthalin auch nach 2-stdg. Kochen unter Luftzutritt völlig unverändert wieder abscheiden läßt, was nicht denkbar wäre, wenn der Äther in der Hitze Triphenyl-methyl lieferte.

Vielmehr erscheint uns die von Schorin¹²⁾ gegebene Auffassung des Reaktionsverlaufs sehr einleuchtend. Sie kommt letzten Endes darauf hinaus, daß man eine Einschiebung des Alkalimetalls zwischen R und OR in der Verbindung R.O.R anzunehmen hat. Ob dabei ein hypothetisches Anlagerungsprodukt des Metalls an den Äther als Zwischenprodukt entsteht, läßt sich einstweilen nicht entscheiden. Immerhin besitzt diese Annahme eine gewisse Wahrscheinlichkeit.

Auffallend ist bei den von uns untersuchten Verbindungen nur die außerordentliche Leichtigkeit, mit der die Spaltung der Äther erfolgt. Sie ist darauf zurückzuführen, daß wir es in allen Fällen mit erheblich abgeschwächten Valenzen zwischen den fraglichen Radikalen R und den Äther-Sauerstoffatomen zu tun haben. Diese Abschwächung der vierten C-Valenz drückt ja besonders der Triphenyl-methan-Gruppe ihr charakteristisches Gepräge auf; sie zeigt sich bei den untersuchten Äthern außer in ihrer Spaltbarkeit durch Alkalimetalle vor allem noch darin, daß sie einmal der doppelten Umsetzung mit Grignardschem Reagens fähig sind¹³⁾, und zweitens, daß sie sämtlich durch Säuren schon unter Bedingungen aufgespalten werden, bei denen sonst die Äther (wie Diäthyl-äther, Anisol u. ä.) zu den stabilsten Verbindungen der organischen Chemie gehören. Den von uns untersuchten Äthern paßt sich der von Schorin¹⁴⁾ bearbeitete Benzyl-äthyl-äther völlig an. Denn auch bei diesem findet sich die erhöhte Reaktionsfähigkeit gegenüber Alkalimetall schon andeutungsweise vor, die wir bei dem Triphenylmethyl- und Benzhydryl-äthyl-äther vorzüglich beobachten konnten. Damit steht in Einklang, daß die Benzyläther im allgemeinen auch leichter als andere Äther durch Salzsäure gespalten werden¹⁵⁾.

Es war von besonderem Interesse, nachzuprüfen, wie sich das Triphenylmethyl-peroxyd gegenüber Alkalimetall verhalten würde. Man kann diese Substanz ja als Bis-triphenylmethyl-äther des Wasserstoffperoxyds auffassen, von dem man eine den übrigen Triphenylmethyl-äthern analoge Reaktionsfähigkeit erwarten sollte. Tatsächlich wird ja auch das Peroxyd durch konz. Schwefelsäure in Triphenylmethyl-sulfat übergeführt. Dagegen hat Wieland¹⁶⁾ gezeigt, daß die Bindung zwischen den beiden Peroxyd-Sauerstoffatomen sehr geschwächt ist, und daß das Peroxyd an dieser Stelle zur Dissoziation neigt. Diese Auffassung wird durch die Reaktion mit Kalium bestätigt. Das Peroxyd fällt hierbei völlig aus dem Rahmen der übrigen Triarylmethyl-äther heraus.

Bringt man die ätherische Suspension des Peroxyds unter den weiter vorn angegebenen Bedingungen mit Kalium-Natrium-Legierung zusammen, so färbt

¹²⁾ I. c., S. 178.

¹³⁾ Am. Soc. 39, 2009 [1917]; C. 1918, I 340. — Auch die Versuche von Stadnikoff (vergl. bes. J. pr. [2] 88, 3) werden letzten Endes auf einen solchen Umsatz hinauskommen.

¹⁴⁾ I. c., S. 186.

¹⁵⁾ A. 161, 343 [1872].

¹⁶⁾ B. 44, 2550 [1911].

sich der Äther ganz schwach gelblich und behält diese Farbe etwa einen Tag. (Demgegenüber reagieren die früher beschriebenen Triphenylmethyl-äther augenblicklich mit dem Metall unter Bildung des tiefgefärbten Triphenylmethyl-Kaliums.) Das Peroxyd setzt sich allmählich mit dem Metall um. Es entsteht eine farblose, in Äther schwer lösliche Verbindung, die man besonders gut beobachten kann, wenn das Reaktionsgefäß längere Zeit ruhig gestanden hat. Sie scheidet sich dann um die einzelnen Metallkügelchen in büscheligen Krystallen ab. Nach etwa 24 Stdn. färbt sich der Äther, offenbar infolge einer Nebenreaktion, schwach rotbraun. Nach 48 Stdn. brach man den Versuch durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol ab, trennte die ätherische Lösung vom Alkalimetall und schüttelte mit Wasser durch. Die Aufarbeitung ergab reines Triphenyl-carbinol vom Schmp. 159°.

Daraus geht hervor, daß in der beschriebenen farblosen Verbindung Triphenylcarbinol-Kalium vorgelegen hätte, und daß somit das Triphenylmethyl-peroxyd im Einklang mit Wielands Resultaten zwischen den Sauerstoffatomen aufgespalten wird.

Diese Feststellung macht eine genauere Untersuchung der Spaltung notwendig, die das Triphenylmethyl-peroxyd und analoge Substanzen durch Säuren erleidet. Es wird festzustellen sein, ob hierbei Wasserstoffsperoxyd entsteht oder nicht. Diese Frage wird von uns bearbeitet.

Wir haben oben unsere Ätherspaltungen nach der zitierten Auffassung von Schorin formuliert. Es ist das Charakteristische dieser Annahme, daß die beiden Spaltprodukte, Radikal-Kalium und Kaliumalkoholat, im gleichen Augenblick entstehen sollen. Es wäre jedoch auch denkbar, daß zunächst die Reaktion $R-O-R \rightarrow K = R - K-O-R$ stattfände, und daß sich dann in zweiter Linie das Radikal R mit einem weiteren Atom des Alkalimetalls vereinigte. Wir glaubten zuerst, diese Annahme ablehnen zu sollen. Denn war sie richtig, so hätten wir aus dem Benzhydryl-äthyl-äther (3a), zum mindesten als Nebenprodukt, das beständige, aus 2 Diphenylmethyl-Radikalen durch Polymerisation entstandene 1.1.2.2-Tetraphenyl-äthan erhalten müssen. Wir konnten jedoch bei dem fraglichen Versuch keine Spur dieses Kohlenwasserstoffs nachweisen. Um unseren Beweis in dieser Richtung völlig lückenlos zu führen, haben wir auch auf reines 1.1.2.2-Tetraphenyl-äthan vom Schmp. 209° Kalium-Natrium-Legierung unter den üblichen Bedingungen einwirken lassen, in dem festen Glauben, daß dieser völlig gesättigte Kohlenwasserstoff durch das Metall nicht verändert werden würde.

Zu unserer Überraschung ist das Gegenteil der Fall. Das 1.1.2.2-Tetraphenyl-äthan wird glatt von dem Metall zu 2 Mol. Diphenylmethyl-Kalium aufgespalten, das wieder in Diphenyl-essigsäure übergeführt und hierdurch identifiziert wurde. Das Äthan-Derivat reagiert etwa ebenso schnell mit dem Alkalimetall wie der Benzhydryl-äthyl-äther, d. h. die Umsetzung ist nach etwa 24 Stdn. beendet, wenn man das 10-fache der Theorie an Metall verwendet und kräftig schüttelt.

Die gleiche Umsetzungsfähigkeit mit dem Kaliummetall zeigt auch das 1.1.1.2-Tetraphenyl-äthan. Aus dieser Substanz entsteht naturgemäß Triphenylmethyl-Kalium, erkennbar an seinem Übergang in Triphenyl-essigsäure vom Schmp. 265°, und wahrscheinlich Benzyl-Kalium, das jedoch nicht nachgewiesen werden konnte. Dies erscheint nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß das Benzyl-Natrium von Schlenk und Holtz¹⁷⁾ durch längere Berührung mit Äther zersetzt wird. Vielleicht entsteht auch Dibenzyl, nach dem wir bisher noch nicht gesucht haben.

¹⁷⁾ B. 50, 269 [1917].

Die Tatsache, daß zwei völlig beständige, gesättigte Kohlenwasserstoffe, von denen der eine unter Atmosphärendruck unzersetzt bei 379—383°, der andere unter 21 mm Druck ebenfalls unzersetzt bei 277—280° siedet, durch Alkalimetall in der Kälte unter denkbar milden Bedingungen glatt gespalten werden, dürfte eine Modifikation der bisherigen Auffassung der Reaktion von Alkalimetallen mit Kohlenwasserstoffen notwendig machen.

Schlenk, der Entdecker dieser interessanten Reaktionen, vertritt die Ansicht, daß das Alkalimetall lediglich ein Reagens auf Verbindungen sei, die irgendwo einen Überschuß an freier Valenz enthalten, sei es in Form von Doppelbindungen, sei es direkt als »freie Valenz« im Sinne der freien Valenz des Triphenyl-methyls. Diese Auffassung, die besonders deutlich in Schlenks Ausführungen über die Spaltung des Pentaphenyl-äthans durch Kalium¹⁸⁾ hervortritt, ist nach unseren Resultaten dahin zu ergänzen, daß das Alkalimetall auch abgeschwächte Valenzen in gesättigten Kohlenwasserstoffen aufzusprengen vermag, bei denen eine Radikal-Dissoziation nach allen bisherigen Erfahrungen nicht anzunehmen ist. Das Alkalimetall ist also ein viel empfindlicheres Reagens, als man bisher angenommen hat; denn es zeigt in den beiden Tetraphenyl-äthanen schon den Beginn eines Zustandes im Molekül an, der bei weiterer Ausbildung im Hexaphenyl-äthan schließlich zur Dissoziation des Moleküls führt.

Hiermit wird allerdings der Wert der Metall-Addition als Kriterium wirklich vorhandener geringer Radikal-Dissoziation stark abgeschwächt, und Schlenks dahinzielende Versuche, besonders sein Nachweis der Dissoziation des Pentaphenyl-äthans¹⁹⁾ in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur durch Einwirkung von Kalium-Pulver, verlieren an Stichhaltigkeit²⁰⁾.

Man müßte schon, um die Theorie zu retten, auch bei den beiden Tetraphenyl-äthanen eine Dissoziation bei gewöhnlicher Temperatur annehmen. Ob eine solche beim *symm.*-Tetraphenyl-äthan vielleicht bei hohen Hitzegraden im Dampfzustande eintritt, soll noch näher untersucht werden. Sie würde jedoch einer pyrochemischen Zersetzung gleichkommen; denn die freien Diphenylmethyl-Radikale dürften bei hoher Temperatur ebensowenig beständig sein, wie das Triphenyl-methyl, das bekanntlich bei der Vakuum-Destillation vornehmlich Triphenyl-methan liefert²¹⁾. Die Tatsache, daß das *symm.*-Tetraphenyl-äthan unzersetzt im Vakuum, ja sogar unter Atmosphärendruck (vergl. oben) destillierbar ist, zeigt, daß ein Zerfall sicher erst bei recht hohen Temperaturen (300—400°) eintritt. Wir würden es jedoch für mindestens sehr bedenklich halten, wollte man aus einer bei solch hohen Hitzegraden eintretenden Spaltung einen Schluß auf den Molekularzustand des *symm.*-Tetraphenyl-äthans bei Zimmertemperatur ziehen.

Dasselbe gilt auch für das *asymm.*-Tetraphenyl-äthan (α -Benzyl-triphenyl-methan), das zwar im Vakuum unverändert destillierbar ist,

¹⁸⁾ B. 47, 1670 [1914]. ¹⁹⁾ I. c.

²⁰⁾ Ob vielleicht das von Norris, Thomas und Brown (B. 43, 2944 ff. [1910]), für diesen Zweck vorgeschlagene Sulfurylchlorid sich besser eignet, soll noch untersucht werden.

²¹⁾ B. 37, 2037 [1904].

aber bei dem Versuch einer Destillation unter gewöhnlichem Druck sich zer-setzt, wie wir feststellen konnten. Es liefert als Destillat vornehmlich Triphenyl-methan (Schmp. 92°), eine Substanz, deren Bildung nach dem oben Gesagten sich zwanglos erklären läßt, wenn man eine, natürlich erst in der Hitze eintretende, primäre Dissoziation des α -Benzyl-tri-phenyl-methans in Triphenyl-methyl und Benzyl annimmt, ein Vorgang, der dem bekannten Zerfall des Pentaphenyl-äthans in Tri-phenyl-methyl und Tetraphenyl-äthan entspricht, nur daß dieser schon bei wesentlich tieferen Temperaturen (150—200°) eintritt.

Zusammenfassend kann man demnach sagen, daß Alkalimetall geeignet ist, abgeschwächte Valenzen in den verschiedensten Gruppen organischer Verbindungen nachzuweisen. Allerdings gilt dieser Satz in vollem Umfange einstweilen nur für das Kalium, speziell in der von uns verwandten flüssigen, besonders reaktionsfähigen Form. Es wird festzustellen sein, ob auch das Natrium im Prinzip ebenso wirkt, oder ob die beiden verwandten Metalle Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit zeigen, die groß genug sind, daß sich darauf vielleicht eine Unterscheidung zwischen schwach dissoziierten Verbindungen und solchen mit abgeschwächten Valenzen begründen läßt. Bedenkt man, daß Kalium und Natrium sich in einigen Fällen, z. B. gegen siedendes Thiophen, völlig verschieden verhalten, so wird man dies nicht von der Hand weisen.

Die Spaltbarkeit der Äther durch Alkalimetall besitzt große praktische Bedeutung. Im besonderen werden durch diese Reaktion eine ganze Reihe von Analogen des Hexaphenyl-äthans zugänglich, die an Stelle zweier Phenyle beliebige andere gesättigte oder ungesättigte Reste enthalten, Substanzen, mit deren Darstellung wir beschäftigt sind. Im übrigen wird die Untersuchung der Spaltbarkeit der Äther, Acetate und der gesättigten Kohlenwasserstoffe fortgesetzt.

Im Interesse der Kürze verzichten wir auf die Wiedergabe weiterer experimenteller Einzelheiten. Einige in dieser Arbeit vorkommende, bisher noch nicht bekannte Verbindungen werden demnächst in der eingangs angekündigten Arbeit beschrieben werden.

Zu dieser Arbeit wurden uns von der »Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft« und von der »van't Hoff-Stiftung«, Amsterdam, Mittel zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen.

Marburg, Chem. Institut d. Universität.

269. A. E. Tschitschibabin und J. G. Bylinkin:

Über α -Pyridyl-pyrrole.

(Eingegangen am 11. April 1923.)

Bei der leichten Zugänglichkeit des α -Amino-pyridins schien es uns sehr interessant zu versuchen, aus α -Amino-pyridin die Substanz darzustellen, die dem natürlichen Nicotin isomer ist, aber den Pyrrolidin-Kern in α -Stellung im Pyridin-Kern enthält, d. h. die Verbindung I, die α -Nicotin genannt werden kann. Für diesen Zweck wollten wir den Weg benutzen, der A. Pictet und seine Schüler zur berühmten Synthese des natürlichen Nicotins geführt hatte, wofür als Ausgangspunkt das β -Amino-pyridin gedient hatte.