

80. C. A. Rojahn und Jos. Schulten¹⁾:
**Über die Verwendbarkeit des Lithiums an Stelle von Natrium
bei organischen Synthesen.**

(Eingegangen am 3. Februar 1926.)

Wegen seiner Stellung im Periodischen System als Anfangsglied einer Gruppe waren Besonderheiten bezüglich des chemischen und physikalischen Verhaltens beim Lithium ohne weiteres zu erwarten und sind auch schon seit vielen Jahren festgestellt worden. Weniges ist jedoch bis jetzt in der Literatur über die Verwendbarkeit des Lithiums in dem im Titel gekennzeichneten Sinne zu finden. Der Grund hierfür dürfte vielleicht zum Teil der sein, daß das reine metallische Lithium bislang ein sehr kostspieliges Material war und daher für eine praktische Verwendung nicht ernstlich in Frage kam. Seit einigen Jahren fängt es aber an, in der Leichtmetall-Industrie eine Rolle zu spielen und ist infolgedessen zu einem ziemlich wohlfeilen Handelsartikel geworden.

Vergleicht man die anorganischen Verbindungen der Alkalimetalle miteinander, so findet man bekanntlich, daß die Elemente Na, K, Rb und Cs untereinander eine viel größere Verwandtschaft besitzen als zum Li und daß sich die Reaktionsfähigkeit mit steigendem Atomgewicht graduell in der Weise ändert, daß das Cs als das reaktionsfähigste Alkalimetall angesprochen werden muß. Das Li weicht in seinem Verhalten bedeutend mehr vom Na ab, als dieses vom nächsten Alkalimetall, dem K. Hingegen zeigt das Li wiederum mehr Ähnlichkeit mit dem Ca und Mg als die anderen Alkalimetalle. Dieses Hinneigen des Li zum Ca und Mg zeigt sich ja auch in der Löslichkeit seiner Salze.

Durch den Luft-Sauerstoff und die Feuchtigkeit wird das Li nicht so leicht angegriffen wie das Na oder K, es bildet sich oberflächlich eine dünne Schicht Lithiumnitrid, die vor weiteren Angriffen schützt²⁾.

Auch entstehen das Amid und das Hydrid bedeutend leichter als die entsprechenden Na- und K-Verbindungen. Durch Vergleich der Lösungswärmen der Metalle der Alkali- und Erdalkaligruppe, der Bildungs- und Lösungswärmen der Metalloxyde kam Forcrand³⁾ zu der Feststellung, daß sich auch in dieser Beziehung das Lithium wie ein wirkliches Erdalkalimetall verhält.

Durch unsere Untersuchungen wurde diese Annahme auch für das Verhalten des Lithiums bei organischen Synthesen bestätigt. Organische Salze und Verbindungen des Lithiums sind in großer Zahl dargestellt und beschrieben, hauptsächlich wohl deshalb, weil man den organischen Lithiumsalzen bei der ärztlichen Verabreichung ein großes Lösungsvermögen für die bei Gelenkrheumatismus im Körper ausgeschiedene Harnsäure zuschrieb. In dieser Richtung dürften die Li-Salze so ziemlich aller leichter erreichbaren organischen Säuren untersucht worden sein.

Das Lithiumalkoholat, das wir auch zu verschiedenen Reaktionen heranzogen, ist schon längere Zeit bekannt⁴⁾ und als krystalliner Körper

¹⁾ Auszug aus der gleichlautenden Dipl.-Ing.-Arbeit, Braunschweig 1924.

²⁾ C. 1898, II 1241, 1903, I 276, 1911, I 460, 1106.

³⁾ A. ch. [8] 9, 138; C. 1906, II 1473. ⁴⁾ C. 1917, II 627, 1924, II 1352.

beschrieben, der sich im Gegensatz zum Natriumalkoholatträger und unter weit geringerer Selbsterwärmung bildet.

Das zu unseren Versuchen verwandte Lithium wurde uns in etwa 3 cm dicken und 15 cm langen Stangen von der Frankfurter Metallbank, A.-G., zur Verfügung gestellt. Hierfür sei ihr auch an dieser Stelle unser verbindlichster Dank ausgesprochen. Da eine dünne Schicht Lithiumnitrid und Lithiumamid das Metall vor weiteren Angriffen schützt, können die Stangen ohne weiteres im Exsiccator aufbewahrt werden.

Die Analyse ergab die fast vollständige Reinheit des Metalls. Es konnten nur geringe Mengen Ca und Mg festgestellt werden. Außerdem aber enthielt das Metall an einigen Stellen harte, schwarze, bis linsengroße Knöpfchen eingeschlossen, die beim Schneiden des Metalls oder beim Kratzen mit einem Messer unter Funkensprühen verbrannten. Beim Übergießen mit Wasser oder Natronlauge machte sich starker Geruch nach Ammoniak und daneben nach Acetylen bemerkbar. Es handelt sich also anscheinend um Lithiumamid- und Lithiumcarbid-Einschlüsse.

		Absol. Ausbeute in g	Ausbeute in % der Theorie	Ausbeute- Unterschied zwischen Li und Na
Benzyl-äthyl-äther	Li	42.4	63.0	— 14
	Na	52.3	77.0	+ 14
Äthyl-benzol	Li	16.0	39.5	— 12.3
	Na	21.0	51.8	+ 12.3
Essigsäure-anhydrid	Li	40.0	53.0	— 3
	Na	42.0	56.0	+ 3
Äthyl-acetessigester	Li	57.0	72.0	+ 10
	Na	49.0	62.0	— 10
Äthyl-malonester	Li	13.5	72.0	+ 2
	Na	13.2	70.0	— 2
Acetessigester	Li	5.0	1.4	— 9.6
	Na	40.0	11.0	+ 9.6
Aceton-oxalester	Li	16.0	18.6	— 16.3
	Na	30.0	34.9	+ 16.3
Zimtsäure	Li	2.5	9.0	— 38.0
	Na	13.2	47.0	+ 38.0
Pinakon	Li	7.0	6.9	— 0.2
	Na	7.3	7.1	+ 0.2
Orthoameisensäure-ester	Li	2.5	5.0	— 17
	Na	11.2	22.0	+ 17
Aceton	Li	11.5	93.0	+ 43
	Na	6.4	50.0	— 43
Benzophenon	Li	10.1	28.2	+ 12.8
	Na	5.5	15.4	— 12.8
Grignards Reaktion	—	—	—	—

Die folgenden Versuche wurden zur selben Zeit und in gleichartiger Apparatur mit Lithium und mit Natrium angestellt. Es wurden folgende Synthesen durchgeführt:

1. Verätherung mit Hilfe von Lithium bzw. Natriumalkohol (Benzyl-äthyl-äther),
2. Fittigsche Kohlenwasserstoff-Synthese (Äthyl-benzol),
3. Darstellung von Säure-anhydrid aus Säure-chlorid und Li- bzw. Na-Salz der Säure (Essigsäure-anhydrid),
4. Einführung einer Alkylgruppe mit Hilfe von Li bzw. Na [a) Äthyl-acetessigester, b) Äthyl-malonester],
5. Kondensation mit Hilfe von Lithium- bzw. Natriumalkoholat [a) Acet-essigester, b) Aceton-oxalester],
6. Perkinsche Zimtsäure-Synthese,
7. Pinakon-Synthese,
8. Darstellung von Orthoameisensäure-ester,
9. Keton-Synthesen mit Salzen von Fettsäuren und aromatischen Säuren
[a) Aceton, b) Benzophenon],
10. Grignards Reaktion mit Lithium anstatt Magnesiums.

Die Tabelle auf S. 500 zeigt die Ausbeute-Verhältnisse bei den verschiedenen Versuchen.

Aus dieser Aufstellung geht hervor, daß man bei Anwendung von Lithium an Stelle von Natrium bei den meisten Synthesen eine geringere Ausbeute erhält, bessere jedoch bei der Alkylierung des Acetessigesters und bei der Darstellung der Ketone durch trockne Destillation der Lithiumsalze der entsprechenden Säuren. Bemerkenswert vor allen Dingen ist die Ausbeute an Aceton aus Lithiumacetat, die sich der theoretischen nähert, während das Natriumacetat nur eine solche von etwa 50 % ergibt..

Nach Beendigung der vorliegenden Arbeit erschien eine Publikation von W. Krönig⁵⁾ über Metallacetate, in der dieselbe Beobachtung zur technischen Auswertung vorgeschlagen wird. Da das in der Destillationsblase zurückbleibende Lithiumcarbonat leicht wieder in das Acetat verwandelt werden kann, ließe sich der Betrieb kontinuierlich gestalten. Weniger gut als die Aceton-Darstellung verläuft die Benzophenon-Gewinnung; immerhin aber überwiegt auch hier die mit Lithiumbenzoat erhaltene Ausbeute die des analogen Natrium-Versuches.

⁵⁾ Z. Ang. 37, 669 [1925].
