

297. A. E. Arbusow und B. A. Arbusow: Über eine neue Methode zur Darstellung freier Radikale der Triaryl-methyl-Reihe.

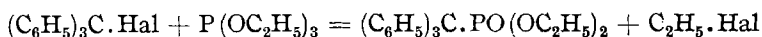
[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Staatl. Universität Kasan.]

(Eingegangen am 22. Mai 1929.)

Bei unseren Untersuchungen zur Frage nach der Konstitution des sog. Boydschen Chloranhydrids $(C_6H_5)_3C.OPCl_2^1)$ stießen wir auf ein überaus bemerkenswertes Verhalten des Triphenyl-brom-methans zu diäthyl-phosphorigsaurem Natrium. Analog den Alkylhaloiden und halogen-substituierten Säure-estern der Fett-Reihe²⁾ konnte erwartet werden, daß die Reaktion der Triphenyl-halogen-methane mit dem erwähnten Salz nach folgendem Schema verlaufen würde:



der so entstandene Triphenyl-methyl-phosphinsäure-ester mußte dann mit dem kürzlich von uns durch Einwirkung der Halogen-Substitutionsprodukte des Triphenyl-methans auf den Phosphorigsäure-ester nach der Formel:



dargestellten Ester³⁾ identisch sein.

Unsere Voraussetzungen hinsichtlich des Reaktionsverlaufes haben sich zum Teil als richtig erwiesen: so konnten wir bei der Einwirkung von Triphenyl-chlor-methan auf das diäthyl-phosphorigsaure Natrium in Äther-Lösung aus den Reaktionsprodukten mühelos den Ester von der Zusammensetzung $(C_6H_5)_3C.PO(OC_2H_5)_2$ und dem Schmp. 119.5 – 120.5° (Mischprobe) in reinem Zustande abscheiden. Allein bei der unter den gleichen Bedingungen durchgeführten Einwirkung von Triphenyl-brom-methan auf das diäthyl-phosphorigsaure Natrium war der Reaktionsverlauf ein vollkommen anderer: beim tropfenweisen Hinzufügen einer Benzol-Lösung der Bromverbindung zur Äther-Lösung des Natriumsalzes nahm der Kolbeninhalt rasch eine gelborange Färbung an; im weiteren Verlauf war die Reaktion von beträchtlicher Wärme-Entwicklung und Bildung eines flockigen Bromnatrium-Niederschlages begleitet. Die gelborange Färbung der Lösung blieb bis zum Ende der Reaktion bestehen. Nach einiger Zeit erschienen an den Kolbenwänden in mäßiger Anzahl wohlausgebildete Kristalle in Form schiefwinkliger Plättchen. Nach dem Abfiltrieren des Bromnatriums fiel im Filtrat rasch eine große Menge ebensolcher Krystalle aus. An ihren Eigenschaften waren sie leicht als Triphenyl-methyl-peroxyd zu erkennen. Aus Schwefelkohlenstoff umgelöst, schmolzen sie bei 186°.

Bei Ausführung der Reaktion in Äther-Lösung in einem Strom von reinem Stickstoff⁴⁾ erhielten wir mit sehr guter Ausbeute „Triphenyl-methyl“ in Form seines Äther-Komplexes. Bei Ersatz des Triphenyl-brom-methans durch Diphenyl- α -naphthyl-brom-methan gewannen wir unter analogen Bedingungen „Diphenyl- α -naphthyl-methyl“.

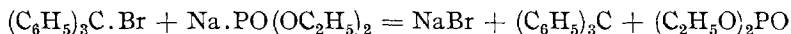
¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **61**, 217–253 [1929].

²⁾ ibid. **38**, 161–228, 687–717 [1906]; Arbusow und Dunin, B. **60**, 291–295 [1927].

³⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **61**, 231 [1929].

⁴⁾ Apparatur nach Schlenk.

Was den phosphor-haltigen Teil dieser bemerkenswerten Reaktion betrifft, so konnte hier die Bildung von Diäthylphosphon oder seines Dimeren, d. h. des Äthylesters der Unterphosphorsäure⁵⁾, nach dem Schema:



erwartet werden.

Bei einem der Versuche (mit 50 g Triphenyl-brom-methan) ergab sich in den Filtraten, nach Entfernung des Bromnatriums und des Triphenyl-methyls in Form von Peroxyd, ein Öl von angenehmem Geruch. Beim Fraktionieren dieses öligen Produkts im Vakuum (2 mm) siedete ein beträchtlicher Teil der Flüssigkeit bei 145–155°. Bei der zweiten Destillation ging diese Fraktion bei 146–149° über. Ihre prächtig himmelblaue Färbung blieb auch bei wiederholter Destillation erhalten, schlug aber im Tageslicht nach 24 Stdn. in gelb um. Ob die Blaufärbung durch Anwesenheit eines freien Diäthylphosphon-Radikals mit vierwertigem Phosphor oder einwertigem Sauerstoff hervorgerufen wird, oder ob sie mit dem Zugewesen einer anderen Substanz zusammenhängt, ist eine vorerst noch offene Frage. Die Analyse des flüssigen Produktes zeigte, daß es mit dem Diäthylphosphon wenig gemein hat und daher noch der weiteren Erforschung bedarf.

Von Interesse ist ferner die Wahrnehmung, daß die Reaktion des Triphenyl-brom-methans mit diäthyl-phosphorigsaurem Natrium in entwässerter Alkohol-Lösung ausschließlich unter Bildung von Triphenyl-carbinol-äthyläther verläuft, welchen wir auch in reinem Zustande abzuscheiden vermochten.

Die Bildung von Radikalen geht bei der Einwirkung des Triaryl-brom-methans auf das diäthyl-phosphorigsaure Natrium so leicht vor sich, daß sie in der Vorlesung bequem gezeigt werden kann. Am besten verfährt man hierbei in nachstehender Weise: In ein Probierglas kommen 4–5 ccm einer ätherischen gesättigten Triphenyl-brom-methan-Lösung, zu der man 1 ccm einer ätherischen Lösung von diäthyl-phosphorigsaurem Natrium (= 0.0128 g Na) zufließen läßt. Sofort erscheint dann die für Triphenyl-methyl-Lösungen charakteristische gelbe Färbung, deren Intensität nach mehreren Sekunden ihren Höhepunkt erreicht. Etwa nach 1 Min. tritt eine Trübung durch einen flockigen Niederschlag von Bromnatrium ein. Dann gibt man in das Probierglas 1 ccm Wasser und schüttelt stark, um das Bromnatrium in Lösung zu bringen. Die Äther-Schicht nimmt nach einigen Sekunden den grellen Farbton des Triphenyl-methyls an; bei energischem Schütteln des Probierglases verschwindet die gelbe Färbung aber fast vollständig, um beim Aussetzen des Schüttelns von neuem zu erscheinen. Dieses Bild des Farbenwechsels läßt sich 10–15-mal wiederholen. Zu Ende des Versuches erscheinen in der Äther-Schicht eine Menge wohl ausgebildeter Krystalle des Triphenyl-methyl-peroxyds. Überaus effektiv verläuft der Versuch mit Bis-diphenyl-phenyl-brom-methan in

⁵⁾ A. Rosenheim und J. Pinsker, B. **43**, 2003 [1910]. — E. Cornec, Bull. Soc. chim. France [4] **5**, 1081, 1121 [1909]; Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 108 [1910]. — Treadwell und G. Schwarzenbach, C. **1928**, II 1991. — T. Milobedzki und J. Walczynska, Roczniki Chemji **8**, 486 [1928]. — A. Rosenheim und H. Zilg, Ztschr. physikal. Chem. **139**, 12 [1928].

Benzol-Äther-Lösung (das Bis-diphenyl-phenyl-brom-methan wird vorher in Benzol gelöst⁶⁾).

Auf diese Weise läßt sich augenscheinlich ein beliebiges Radikal der Triaryl-methyl-Reihe nachweisen.

Beschreibung der Versuche.

Diäthyl-phosphorige Säure.

Zu 600 g entwässertem Alkohol läßt man in einen 1,5-l-Kolben mittels eines Trichters unter Durchleiten von Kohlensäure und fortwährendem Schütteln 600 g frisch destilliertes Phosphortrichlorid zufließen. Der Kolben wird dabei die ganze Zeit über in Eiswasser oder noch besser in einem Kältegemisch aus Schnee und Kochsalz gekühlt. Nach Beendigung der Reaktion werden der Chlorwasserstoff und das Chloräthyl mit Hilfe einer Wasserstrahl-Pumpe abgesaugt; dann wird der Kolben in ein Ölbad gebracht und die diäthylphosphorige Säure im Vakuum (10–12 mm) abdestilliert; die Temperatur des Bades darf zum Schluß nicht über 175–180° steigen. Nach 1- oder 2-maligem Destillieren resultiert ein absolut reines Präparat vom Sdp.₁₁ 72°. Ausbeute 65–70 % der Theorie.

Das diäthyl-phosphorigsaure Natrium wird am bequemsten wie folgt dargestellt: In einen 1-l-Kolben mit umgekehrtem Kühler werden unter Vermeidung des Zutritts von Luft-Feuchtigkeit 450 ccm frisch destillierter, trockner Äther und 6–7 g Natrium in Drahtform gebracht; dann gibt man die berechnete Menge frisch destillierter diäthyl-phosphoriger Säure durch einen Trichter langsam hinzu und erhitzt bis zur vollständigen Auflösung des Natriums auf dem Wasserbade. Die klare Lösung wird nach dem Erkalten in einen 500-ccm-Meßkolben eingegossen, bis zur Marke nachgefüllt und die so erhaltene Lösung unter Vermeidung der Luft-Feuchtigkeit rasch in Ampullen umgefüllt, die darauf unverzüglich zugeschmolzen werden. Bei diesen Konzentrationen scheidet die Lösung beim Abkühlen auf 0° sehr gut ausgebildete, nadelförmige Krystalle von diäthyl-phosphorigsaurem Natrium ab. Bei Zimmer-Temperatur lösen sich die Krystalle schnell zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit, die aber stets schwach nach Phosphinen riecht.

Einwirkung von Triphenyl-chlor-methan auf das diäthyl-phosphorigsaure Natrium.

In einen Kolben mit Tropftrichter und Abflußrohr bringt man 2.89 g des in Äther gelösten Na-Salzes und läßt dann durch den Trichter 5 g frisch umkrystallisiertes Triphenyl-chlor-methan in Benzol-Lösung einfließen. Hierbei ist keinerlei Reaktion wahrzunehmen; ebensowenig sind nach 1/4-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade irgendwelche Veränderungen zu erkennen. Der Äther und ein Teil des Benzols wurden dann abdestilliert, wobei der Kolbeninhalt die Farbe von schwachem Tee annahm. Im Kolben blieb eine dicke Kolloidmasse zurück. Diese wurde mit 50–60 ccm Wasser durchgeschüttelt, hiernach die obere Benzol-Schicht abgetrennt und bis zur Konsistenz eines dicken Sirups eingedampft. Nach 24 Stdn. war noch keine Krystallbildung zu erkennen; diese begann aber über Nacht nachdem Ligroin (Sdp. 60 bis 80°) und einige $(C_6H_5)_3C \cdot PO(OC_2H_5)_2$ -Kryställchen, die auf anderem Wege

⁶⁾ Der Versuch geht mit größeren Substanzmengen in Probiergläsern mit zwei Kugeln von je 50 ccm Inhalt noch besser.

von uns dargestellt wurden, hinzugesetzt worden waren. Durch erneutes Hinzufügen von Benzol-Ligroin in kleinen Portionen wurde die Krystallisation beschleunigt. Beim Umkrystallisieren der zähen Masse fielen aus dem Äther unter freiwilligem Verdampfen desselben wohlausgebildete Krystalle in Prismen-Form aus. Diese enthielten kein Halogen. Nach 2-maligem Umkrystallisieren schieden sich aus dem Äther Prismen bis zu 0.5 cm Länge vom Schmp. $119.5-120.5^{\circ}$ aus (Mischprobe: $119-120.5^{\circ}$). Ausbeute 70% der Theorie. Das in den Mutterlaugen zurückgebliebene, dicke Öl bestand wahrscheinlich ebenfalls aus dem Diäthylester der Triphenyl-methylphosphinsäure, der nur durch Beimischung von Nebenprodukten der Reaktion am Krystallisieren verhindert wurde.

Einwirkung von Triphenyl-brom-methan auf das diäthyl-phosphorigsaure Natrium bei Luft-Zutritt.

Zu einer ätherischen Lösung von 2.43 g diäthyl-phosphorigsaurem Natrium (= 0.35 g Na) ließ man eine Lösung von 5 g Triphenyl-brom-methan (Schmp. 152°) in 25 ccm Äther + 25 ccm Benzol tropfenweise zufließen. Bereits bei den ersten Tropfen färbte sich der Kolbeninhalt gelborange, und es trat eine merkliche Erwärmung ein. Während des Einfließens der Triphenyl-brom-methan-Lösung war keine weitere Farbveränderung zu beobachten, und die Lösung blieb klar; nach Hinzufügen von etwa der Hälfte der Triphenyl-brom-methan-Lösung begann jedoch ein feiner, flockiger Niederschlag von Bromnatrium auszufallen. Nach dem Einfließen der gesamten Lösung wurde das Gemisch noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten setzte sich das Bromnatrium in Form eines voluminösen Niederschlages ab, während auf den Kolbenwänden kleine, glänzende Krystalle in Form von langgezogenen, schiefen Täfelchen erschienen. Nach einiger Zeit wurde die Lösung samt dem Niederschlag abfiltriert und das Filter zwecks Entfernung des Bromnatriums mit Wasser durchgespült. Aus dem Äther-Benzol-Filtrat fielen beim Eindampfen noch einige Krystalle in Täfelchen-Form aus. Insgesamt ergaben sich auf diese Weise 2.92 g Krystalle von rosa-gelber Farbe und dem Schmp. $168-170^{\circ}$. Beim Umkrystallisieren fielen aus dem Schwefelkohlenstoff vollkommen farblose, wohlausgebildete Krystalle in Form von sechseckigen Plättchen aus, wie sie für das Triphenyl-methyl-peroxyd charakteristisch sind. Bei 186° schmolzen sie zu einer orangeroten Flüssigkeit. Ausbeute an Peroxyd 73% der Theorie. Aus den wäßrigen Filtraten ergaben sich 1.6 g Bromnatrium (Theorie 1.59).

Darstellung des Triphenyl-methyls in einer Stickstoff-Atmosphäre.

In den Kolben wurden 20 ccm einer Lösung von diäthyl-phosphorigsaurem Natrium in Äther (= 0.256 g Na) gebracht und mit Hilfe der Schlenkschen Vorrichtung ein Stickstoff-Strom aus der Bombe eingeleitet. Nach 20 Min. wurde dann durch den Tropftrichter eine Lösung von Triphenyl-brom-methan in Äther (3.55 g in 100 ccm Äther) hinzugefügt. Bereits bei den ersten Tropfen färbte sich der Kolbeninhalt schön goldgelb (im vorhergehenden Versuche mit Äther-Benzol-Lösung orangegelb). Das Ausfallen von Bromnatrium begann, als $\frac{1}{3}$ der Lösung eingeflossen war. Eine Erwärmung war nicht zu bemerken. Nachdem die gesamte Triphenyl-brom-methan-Lösung in den Kolben gebracht war, wurde dieser 5 Min. erhitzt,

bis der Äther zu sieden begann. Hierauf wurden durch den Trichter einige Tropfen Wasser hinzugefügt, um den dünnen, flockigen Bromnatrium-Niederschlag zum Zusammenballen zu bringen. Nachdem dies durch Schütteln des Kolbens gelungen war, wurde die klare Lösung in einen Kolben mit Abzugsrohr hineinfiltrierte und der Äther vorsichtig abdestilliert, bis das Volumen der Lösung nur noch 12–15 ccm betrug. Die konzentrierte Lösung hatte die Farbe des Tees. Bereits während der Destillation begannen Triphenyl-methyl-Krystalle auszufallen, die sich beim Erkalten beträchtlich vermehrten. Nach $\frac{1}{4}$ Stde. wurde die nunmehr die Farbe starken Tees zeigende Mutterlauge im Stickstoff-Strom in einen dritten Kolben übergespült, die Krystalle 2-mal mit Ligroin im Stickstoff-Strom gewaschen, hierauf rasch aus dem Kolben auf ein Papierblatt geschüttet und abgepreßt. Die Krystalle waren gut ausgebildet und von schwach gelber Farbe. In einer evakuierten, zugeschmolzenen Capillare wurden sie unter Verlust des Krystall-Äthers bei etwa 70–80° trübe, und bei 145–148° schmolzen sie zu einer rubinroten Flüssigkeit. Im ganzen wurden 2.4 g Krystalle erhalten, entsprechend 77.92 % der Theorie. Die Krystalle zeigten sämtliche Reaktionen des Triphenyl-methyls.

In der aus dem dritten Kolben an die Luft gebrachten Mutterlauge fielen bald Krystalle von Triphenyl-methyl-peroxyd aus. Sie wurden mehrmals mit Äther gewaschen. Ihr Schmelzpunkt war 182–184°, die Menge 0.35 g. Die Ausbeute an Triphenyl-methyl, einschließlich des in Form von Peroxyd gewonnenen, erreichte mithin insgesamt 90.24 % der Theorie. Beim Aufbewahren der Triphenyl-methyl-Krystalle im evakuierten, zugeschmolzenen Probierglas wurde ihre Färbung leuchtend gelb.

Aus dem Filtrat ergab sich nach der Abscheidung des Peroxyds beim Verdunsten des Äthers ein leicht rosa gefärbtes, öliges Produkt von angenehmem Geruch.

Wird bei dem geschilderten Versuch das Bromnatrium nicht abgeschieden und der Äther unmittelbar abdestilliert, so bilden sich im Kolben zwischen den Bromnatrium-Flocken große, vollkommen farblose Triphenyl-methyl-Krystalle von 3–4 mm Länge. An der Luft sind sie jedoch wenig beständig und färben sich im zugeschmolzenen (nicht-evakuierten) Probierglas leuchtend orange.

Untersuchung der phosphor-haltigen Nebenprodukte bei der Darstellung des Triphenyl-methyls.

Aus 3.5 g Natrium und 21.4 g frisch destillierter diäthyl-phosphoriger Säure vom Sdp.₁₁ 72° wurde eine ätherische Lösung von diäthyl-phosphorig-saurem Natrium hergestellt. Zu dieser wurde eine Lösung von 50 g Triphenyl-brom-methan in 200 ccm Benzol tropfenweise hinzugefügt. Schon bei den ersten Tropfen begann der Inhalt des Kolbens eine orange Färbung anzunehmen. Beim weiteren Einfließen schied sich Bromnatrium ab, und die Temperatur des Gemisches stieg von 24° auf 46°. An den Kolbenwänden erschienen Krystalle von Triphenyl-methyl-peroxyd. Nach beendigter Reaktion wurde die Ausscheidung des Peroxyds durch energisches Schütteln der Lösung vervollständigt. Ausbeute an Triphenyl-methyl-peroxyd 36 g oder 90 % der Theorie.

Das ätherische Filtrat stellte nach der Entfernung des Peroxyds und dem Verdampfen des Äthers ein dickflüssiges Öl von gelber Farbe dar. Das Öl wurde im Vakuum bei 1–2 mm fraktioniert. Nach mehrfach wiederholter Destillation ergab sich eine Fraktion, die bei 146–149° und 2 mm siedete (4 g). Sie zeigte eine schön himmelblaue Färbung, die auch bei weiteren Fraktionierungen nicht verschwand. Beim Stehen im Licht schlug die Färbung innerhalb 24 Stdn. in gelblich um. Die höher und die niedriger siedenden Fraktionen waren farblos.

Die niedrig siedenden Fraktionen (63–106° bei 1.5 mm) hatten den Geruch der diäthyl-phosphorigen Säure. Die hoch siedenden Fraktionen (160–180° bei 2 mm), die schnell zu krystallisieren begannen, erwiesen sich als Triphenyl-methan (Schmp. 92°, Mischprobe 92°). Ausbeute 3 g oder 3.8 % der Theorie, wenn man von dem in Reaktion getretenen Triphenyl-brom-methan ausgeht.

Die Analyse der Fraktion 146–149° zeigte, daß ihre Zusammensetzung mit der des Diäthylphosphons nichts gemein hat. Die Untersuchung der phosphor-haltigen Produkte wird fortgesetzt.

Einwirkung des Triphenyl-brom-methans auf in absol. Alkohol gelöstes diäthyl-phosphorigsaures Natrium.

In einen Kolben kamen 30 ccm frisch über Natrium fraktionierter absol. Alkohol und 1.07 g diäthyl-phosphorige Säure. Dazu wurden 0.18 g metallisches Natrium gegeben. Nach Auflösung des Natriums wurde zu der so erhaltenen klaren Flüssigkeit eine Lösung von Triphenyl-brom-methan in Benzol hinzugegeben (2.5 g). Hierbei erfolgte eine von mäßiger Erwärmung und Ausscheidung eines Bromnatrium-Niederschlages begleitete Reaktion, zu deren Beendigung das Ganze $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Zum Lösen des Bromnatriums wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser behandelt. Die Alkohol-Benzol-Schicht wurde abgetrennt, filtriert und eingedampft. Es ergab sich ein dickflüssiges Öl von schwach gelber Farbe. Als dieses Öl mit Alkohol und Ligroin vermischt wurde, erstarrte das Ganze im Laufe von 2 Tagen krystallinisch. Ausbeute an krystallisiertem Rohprodukt vom Schmp. 69–75° 2.2 g. Beim Umlösen aus absol. Alkohol wurden große, wohlgeformte Krystalle vom Schmp. 81–82° erzielt. Das gesamte Triphenyl-brom-methan hatte demnach unter Bildung von Triphenyl-carbinol-äthyläther reagiert. Ausbeute an Reinprodukt 2.0 g oder 95.2 % der Theorie.

Einwirkung von Diphenyl- α -naphthyl-brom-methan auf diäthyl-phosphorigsaures Natrium bei Luft-Zutritt.

In den Kolben wurden 1 g Diphenyl- α -naphthyl-brom-methan vom Schmp. 143–144° und 50 ccm trockner Äther gebracht. Das Bromderivat ist in Äther sehr schwer löslich, so daß ein großer Teil desselben hierbei ungelöst blieb. Als nunmehr eine ätherische Lösung von diäthyl-phosphorigsaurem Natrium (6 ccm = 0.0768 g Na) hinzugefügt wurde, trat bereits bei den ersten Tropfen die intensiv braune Färbung des Diphenyl- α -naphthyl-methyls auf. Beim Schütteln schwächte sich die Färbung ab. Zwecks Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch 5 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Darauf wurde der Kolbeninhalt bis zum Verschwinden der Braunfärbung des freien Radikals kräftig geschüttelt. An den Kolbenwänden schieden sich hierbei kleine Krystalle des Peroxyds ab. Nachdem dann das

Bromnatrium durch Zufügen von Wasser gelöst war, wurde die Äther-Schicht abgetrennt und die das suspendierte feste Peroxyd enthaltende wäßrige Schicht filtriert. An getrocknetem Peroxyd wurden so 0.75 g oder 90.1 % der Theorie erzielt. Dieses Peroxyd ist von schwach grünlich-gelber Farbe; Schmp. 164–167° unt. Zers. Nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff ergaben sich beinahe farblose Krystalle vom Schmp. 168–170° (unt. Zers.). (Gomberg⁷⁾ gibt an: 171–172° unt. Zers.).

Darstellung des Diphenyl- α -naphthyl-methyls in einer Stickstoff-Atmosphäre.

Zur Verwendung kamen 20 ccm einer ätherischen Lösung von diäthylphosphorigsaurem Natrium (= 0.256 g Na). Durch den Apparat wurde ein Stickstoff-Strom geleitet. Beim Einfließen einer Lösung von Diphenyl- α -naphthyl-brom-methan in Benzol (4.10 g) färbte sich der Kolbeninhalt braun. Das Bromnatrium fiel in kolloider Form aus. Um sein Zusammenballen herbeizuführen, wurden nach Beendigung der Reaktion 0.3–0.5 ccm Wasser in den Kolben gebracht und das Ganze bis zum Aufkochen des Äthers erhitzt. Nach dem Filtrieren im Stickstoff-Strom ergab sich eine im reflektierten Licht dunkelbraune und im durchfallenden Licht kirschrote, klare Flüssigkeit. Das Filtrat wurde bis auf 8–10 ccm eingeeengt. Am folgenden Tage war dann ein krystallinischer Niederschlag ausgefallen. Die Mutterlauge wurde vom Niederschlag abgetrennt, die Krystalle 2-mal mit Ligroin gewaschen, auf ein Papierblatt geschüttet und rasch ausgedrückt. Sie sind dann von bräunlicher Farbe, Schmp. in der evakuierten, zugeschmolzenen Capillare 126–132°; sie zerfließen hierbei zu einer kirschroten Flüssigkeit (Gomberg, l. c., gibt an: Zusammensinken bei 130°, Schmelzen bei 135–137°). Die Krystalle gaben sämtliche Reaktionen des Diphenyl- α -naphthyl-methyls. Ausbeute 0.9 g oder 26.5 % der Theorie.

298. Erich Krause: Notiz über Bleitetramethyl und die Verwendung von Alkylmagnesiumchloriden zur Darstellung von metallorganischen Verbindungen.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 4. Juni 1929.)

Im Mai-Heft der diesjährigen Berichte findet sich die Angabe, daß „das auf dem üblichen Wege über Magnesiumjodmethyl dargestellte Bleitetramethyl“ durch Jodverbindungen verunreinigt ist, die sich nur mit Silberoxyd entfernen lassen¹⁾. Diese Bemerkung gibt den Anlaß zur Mitteilung der folgenden Experimental-Erfahrungen, die, wenn auch zum Teil verstreut publiziert, noch nicht Allgemeingut geworden sind.

Die Alkylmagnesiumjodide sind für die Darstellung metallorganischer Verbindungen meist am wenigsten geeignet. Ganz abgesehen von der oft ungeheuerlichen Unwirtschaftlichkeit — das teure Jodmethyl enthält ja prozentual nur sehr wenig „Methylgruppen“ — und den bei den höheren Gliedern viel stärker als bei den Bromiden und Chloriden auftretenden Nebenreaktionen ist die Reaktionsfähigkeit der Alkylmagnesiumjodide geringer und erschwert den vollständigen Umsatz²⁾. Bisweilen stört auch der höhere

⁷⁾ Gomberg, Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1655 [1919].

¹⁾ F. Paneth und W. Hofeditz, B. **62**, 1337 Anm. [1929].

²⁾ Dies kann in manchen Fällen ausgenutzt werden, z. B. bei der Darstellung von Benzoesäure aus Phenyl-magnesiumjodid.