

in eine ätherische Lösung des Diphenylmethyl-natriums¹⁰⁾ und anschließenden Schütteln tritt die Umsetzung unter Verschwinden der gelben Farbe und unter Schwarzfärbung innerhalb weniger Minuten ein. Filtriert man zum Schluß, schüttelt einmal mit Wasser und verdampft den Äther, so bleibt reines 1.1.2.2-Tetraphenyl-äthan zurück. Prinzipiell gleich sind die Ergebnisse bei -80° , nur dauert die Reaktion unter diesen Umständen viele Stunden. Wegen dieser starken Verlangsamung der Reaktion habe ich auf Versuche bei noch niedrigeren Temperaturen verzichtet. Sie könnten möglicherweise zum Diphenylmethyl-quecksilber führen.

Lithium-benzyl und Quecksilberchlorid: 100 ccm einer völlig quecksilber-freien, 0.1-mol. Lösung von Lithium-benzyl in Äther, deren Herstellung in der nächstfolgenden Arbeit beschrieben ist, wurden mit 1.2 g Quecksilberchlorid versetzt und kurz geschüttelt. Nach wenigen Augenblicken war die Lösung farblos. Schwarzes Quecksilber schied sich nicht ab. Nach dem Aufarbeiten konnten aus dem Äther-Rückstand leicht 0.97 g reines Quecksilberdibenzyl vom Schmp. 110—111° herausgearbeitet werden (Mischprobe).

Lithium-benzyl und Quecksilber: 200 ccm der gleichen Lithium-benzyl-Lösung wurden unter Stickstoff mit 40 ccm Quecksilber 15 Stdn. geschüttelt. Die Lösung hellte sich auf, jedoch verschwand die gelbe Farbe nicht völlig. Der Wertbestimmung nach zu urteilen, war die Lösung noch 0.06-mol. an Lithium-benzyl. Man versetzte dann die vom Metall abgetrennte Lösung mit Wasser und arbeitete auf. Aus dem Rückstand vom Vertreiben des Äthers konnten durch Verreiben mit Petroläther usw. 0.45 g Quecksilberdibenzyl vom Schmp. 110—111° isoliert werden. Das abgetrennte Quecksilber entwickelte mit verd. Salzsäure deutlich Wasserstoff. In der Lösung konnte hinterher spektroskopisch Lithium nachgewiesen werden.

Den Hrn. Dr. Dersch und cand. chem. W. Schäfer bin ich für die Ausführung dieser Versuche zu Dank verpflichtet.

66. K. Ziegler und F. Dersch: Untersuchungen über alkali-organische Verbindungen, X.: Die präparativ bequeme Herstellung des Lithium-benzyls.

(Eingegangen am 29. Dezember 1930.)

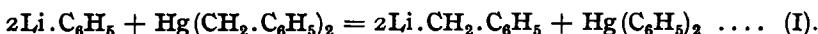
Durch Einwirkung organischer Halogenverbindungen auf metallisches Lithium in indifferenten Lösungsmitteln sind heute zahlreiche Lithium-alkyle und -aryle mit derselben Bequemlichkeit zugänglich, wie Grignardsche Magnesiumverbindungen¹⁾. Wie früher betont worden ist, versagt dies Verfahren jedoch beim Versuch seiner Übertragung auf das Benzylchlorid. Dies röhrt daher, daß das Metallatom im Lithium-benzyl weit reaktionsfähiger ist, als in den Lithiumverbindungen einfacher aliphatischer und aromatischer Reste. Das Benzyl-lithium reagiert sofort nach seiner Entstehung mit überschüssigem Benzylchlorid unter Bildung von Dibenzyl¹⁾, eine Ansammlung merklicher Mengen der metallorganischen Verbindung ist daher nicht möglich.

¹⁰⁾ Aus Benzhydrol-methyläther und Natriumpulver in Äther hergestellt.

¹⁾ A. 479, 135 [1930]; vergl. besonders auch S. 139, Anm. 3.

Da es uns wünschenswert erschien, das Lithium-benzyl wegen seiner in mancher Hinsicht besonders wertvollen Eigenschaften in größerem Umfange präparativ verwerten zu können, haben wir uns nach neuen Wegen zu seiner Darstellung umgesehen und solche auch gefunden.

Aus Lithium-phenyl oder auch aus Lithium-alkylen kann man leicht durch doppelten Umsatz mit Quecksilberdibenzyl — sicherlich auch mit den Benzylderivaten anderer Schwermetalle — Lithium-benzyl erzeugen:



Das Verfahren, von Schlenk und Holtz²⁾ an anderen Beispielen entwickelt, ist zuerst von Hein³⁾ für den vorliegenden Zweck nutzbar gemacht worden. Später hat es der eine von uns zusammen mit mehreren Mitarbeitern im Zusammenhang mit bestimmten analytischen Problemen auf dem Gebiete der lithium-organischen Verbindungen wiederholt verwandt⁴⁾. Die Beschaffung der für präparative Zwecke notwendigen größeren Mengen des Quecksilberdibenzyls ist umständlich und kostspielig, das nebenher entstehende Quecksilberalkyl oder -aryl kann unter Umständen lästig werden.

Einen weiteren, sehr aussichtsreichen Weg zur Darstellung lithium-organischer Verbindungen hat W. Schlenk jun.⁵⁾ gewiesen. Er behandelte Magnesium-brombenzol in ätherischer Lösung mit Lithiummetall und konstatierte folgende Reaktion: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Mg} \cdot \text{Br} + 2\text{Li} = \text{Li} \cdot \text{Br} + \text{Mg} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Li}$.

Die Reaktion erfordert geraume Zeit — etwa 8 Tage — und ist daher nur anwendbar, wenn die entstehende Lithiumverbindung, wie es hier der Fall ist, gegen Äther beständig ist. Bei der Übertragung auf das Magnesium-jodäthyl versagt sie, da das gebildete Lithium-äthyl im Verlaufe von Stunden durch den Äther völlig zerstört wird, im Sinne der Gleichung: $\text{Li} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 = \text{Li} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$.

Vor kurzem haben wir nun zusammen mit O. Schäfer zeigen können⁶⁾, daß das Lithium-benzyl, im Gegensatz zum früher von Schlenk und Holtz untersuchten Benzyl-natrium, in Äther durchaus beständig ist. Es war daher aussichtsvoll, das Verfahren von W. Schlenk jun. zur Herstellung von Lithium-benzyl heranzuziehen. Es ist dies in der Tat möglich. Die Methode arbeitet sehr schön, sie besitzt aber noch zwei Mängel: Sie dauert sehr lange und macht das Arbeiten in großer Verdünnung notwendig, da bereits 0.1-mol. Lösungen des Lithium-benzyls in Äther schwach übersättigt sind, die Bereitung höher konzentrierter Lösungen daher bei der großen Versuchsdauer wegen der Möglichkeit des Auskristallisierens nicht tunlich erscheint. Auch fällt der notwendig anzuwendende erhebliche Überschuß des Lithiummetalls erschwerend ins Gewicht.

Sehr viel rascher und präparativ angenehmer führt ein Verfahren zum Ziel, das wir im Anschluß an diese Versuche schließlich auffanden: Versetzt man eine ätherische Magnesium-chlorbenzyl-Lösung mit einer eben-

²⁾ B. 50, 272 [1917]. ³⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 141, 169 [1924].

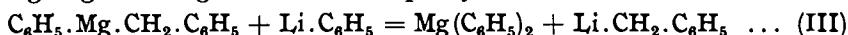
⁴⁾ A. 473, 31 [1929], 479, 144 [1930].

⁵⁾ Beiträge zur Kenntnis der lithium- und magnesium-organischen Verbindungen. Dissertat., Techn. Hochschule Berlin, 1929, S. 19 und S. 43. ⁶⁾ A. 479, 178 [1930].

solchen Lösung von Lithium-phenyl, so fällt Lithiumchlorid aus, und es spielt sich offenbar in der Lösung die folgende Umsetzung ab:



Bei genügender Zugabe des Lithium-phenyls tritt dann die weitere Reaktion:



ein, und die Lösung wird gelb (Farbe des Lithium-benzyls). Durch einige weiter unten zu besprechende Hilfsgriffe kann man leicht die höchstmögliche Konzentration an Lithium-benzyl erreichen. Man kommt bequem zu etwa 0.2—0.4-mol. Lösungen.

Die in dieser Weise hergestellten Lösungen des Lithium-benzyls enthalten natürlich noch Magnesium-phenyl, man wird sie also nur dann verwenden, wenn diese Beimengung nichts schadet. Dies ist der Fall bei allen Reaktionen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen, denn diese sind gegen Magnesium-alkyle völlig indifferent. Die Übertragung der früher studierten Reaktionen zwischen Butadien-(1,3) und Phenylisopropylkalium⁷⁾ auf das Lithium-benzyl ist uns jetzt möglich gewesen. Sie bietet eine Reihe von Vorteilen und gestattet tiefere Einblicke in die bei der Polymerisation des Butadiens durch alkali-organische Verbindungen sich abspielenden Vorgänge, als sie früher möglich waren. Wir werden hierüber demnächst an anderer Stelle berichten.

Es war naheliegend, das Verfahren auch auf die Herstellung anderer organischer Lithiumverbindungen auszudehnen. Ein dringendes Bedürfnis nach einer solchen Übertragung liegt zwar im allgemeinen nicht vor, weil diese Substanzen, wie besprochen, meist bequemer und ohne Beimengung eines Magnesium-alkyls direkt aus Halogen-alkylen und Lithium herstellbar sind. Trotzdem scheint das neue Verfahren wenigstens in einigen weiteren Fällen gewisse Vorteile zu bieten: Wir beschreiben weiter unten noch die Darstellung von Lösungen des Isopropyl-lithiums, das wir bisher direkt aus Lithium und Isopropylchlorid nicht erhalten haben.

Über die systematische Erprobung der Eignung dieser und der früher von dem einen von uns zusammen mit Colonius beschriebenen Reaktionen zur Synthese verschiedener lithium-organischer Verbindungen werden wir an anderer Stelle berichten.

Beschreibung der Versuche.

Lithium-benzyl. 1) nach dem Verfahren von W. Schlenk jun.: Eine Grignard-Lösung aus 12.7 g Benzylchlorid und 2.4 g (0.1 Atom) Magnesium wurde mit Äther auf 500 ccm verdünnt und zur Klärung einige Zeit ruhig unter Luft-Abschluß stehen gelassen. Dann wurden 400 ccm abpipettiert und mit ca. 5 g feinen Lithium-Schnitzeln geschüttelt. Nach ca. 2—3 Tagen färbte sich die zunächst wasserhelle Flüssigkeit gelb, und es schied sich ein schwarzer Niederschlag von fein verteiltem Magnesium aus. Die Farbe vertiefe sich dann mehr und mehr und hatte nach 10 Tagen den Augenschein nach ihr Maximum erreicht. Man ließ die Lösung sich klären und goß sie unter Stickstoff in ein Vorratsgefäß mit angesetzter Bürette um. Darauf titrierte man in einer Probe nach dem Zersetzen mit Wasser das Gesamtalkali. Die Lösung war daran 0.14-n. Eine weitere Probe ließ

⁷⁾ A. 473, 57 [1929].

man einige Minuten mit Butylbromid zusammen stehen, versetzte mit Wasser und titrierte wiederum das Alkali. Dieses Restalkali betrug 0.04-*n*. Das Lithium-benzyl, das sich allein rasch mit Butylbromid umsetzt, war somit in einer Konzentration von 0.1-*m*. vorhanden. Diese Lösung wurde dann zu den in der vorangehenden Arbeit beschriebenen Versuchen verwandt.

2) aus Lithium-phenyl und Magnesium-chlorbenzyl: Um die zur Vermischung kommenden Lösungen von Lithium-phenyl und Magnesium-chlorbenzyl mengenmäßig richtig aufeinander einzustellen, ist es zunächst nötig, den Punkt möglichst genau zu treffen, an dem die erste Reaktionsphase (Gleichung II) gerade zu Ende ist. An und für sich könnte man zwar aus dem Gehalt der beiden Lösungen an metall-organischer Substanz die zu vermischtenden Mengen berechnen. In der Praxis zeigte es sich jedoch, daß man so zu unbefriedigenden Resultaten kommt, eine Erscheinung, der noch nachgegangen wird. Ist die erste Reaktionsstufe zu Ende, so bewirkt eine weitere Zugabe von Lithium-phenyl, daß sich in der Lösung organisch gebundenes Lithium nachweisen läßt, während es vorher dauernd verschwindet. Um diesen Punkt zu fassen, entnehmen wir unter Stickstoff kleine Proben und versetzen sie mit 1.13-Triphenyl-propylen-(1), $(C_6H_5)_2C:CH.CH_2.C_6H_5$, das mit der organischen Lithiumverbindung sehr rasch das intensiv rote 1.3.3-Triphenyl-allyl-lithium-(1), $(C_6H_5)_2C:CH.CH(Li).C_6H_5$, bildet. Der geringste Gehalt der Mischung an Lithium-benzyl gibt sich an einer sofort erscheinenden, sehr deutlichen Rosafärbung der „Tüpfelprobe“ zu erkennen. Es ist notwendig, daß diese Färbung sofort erscheint, da sich die Proben nach längerem Stehen auch bei sicherlich noch nicht vollendeter erster Reaktionsstufe allmählich rot färben, eine Erscheinung, für die wir die Erklärung bislang noch nicht gefunden haben.

Hat man den beschriebenen Punkt erreicht, so bestimmt man den Gehalt der Lösung an magnesium-organischer Substanz. Dies geschieht am einfachsten durch Zersetzen einer Probe mit einer gemessenen Menge 1-*n*. Säure und Zurücktitrieren. Man bestimmt hierbei eventuelle Zersetzungprodukte mit, erhält also einen Maximalwert. Darauf berechnet man nach Gleichung (III) die äquivalente Menge an Lithium-phenyl, die noch zuzugeben ist. Man bekommt in dieser Weise sicher den größtmöglichen Gehalt der Lösung an Lithium-benzyl. Man bestimmt diesen durch eine Doppeltitration einer direkt mit Wasser zersetzen und einer zweiten Probe, die man vor der Zersetzung etwa 5 Min. mit einem Überschuß an Butylbromid hat stehen lassen. Die Differenz der beiden Werte ergibt den Gehalt an Lithium-benzyl.

Theoretisch müßte pro Mol. $(C_6H_5)_2Mg$ 1 Mol. $Li.CH_2.C_6H_5$ entstehen, es müßte sich daher das organisch gebundene Lithium zum Gesamtalkali wie 1:3 verhalten. Praktisch haben wir meist ein Verhältnis von etwa 1:4 erreicht. Die Unstimmigkeit ist auf das unvermeidliche Vorhandensein von Zersetzungprodukten zurückzuführen. In einem Falle beispielsweise betrug der gesamte Alkali-Titer am Schluß der Vermischung 1.58-*n*., nach Umsatz mit Butylbromid waren noch 1.17-*n*. vorhanden. Die Normalität an Lithium-benzyl betrug also 0.41. Es ist möglich, daß die in der beschriebenen Weise bereiteten Lösungen des Lithium-benzyls noch geringe Mengen Lithium-phenyl enthalten. Bei dem sehr großen Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der beiden Lithiumverbindungen — die Benzylverbindung reagiert im allgemeinen weitaus am schnellsten — stört auch diese Beimischung in

der Regel nicht. Dieses Lithium-phenyl bleibt übrigens bei der Wert-Bestimmung im Gesamtalkali versteckt, da es sich bekanntlich mit Butylbromid nicht momentan umsetzt.

Isopropyl-lithium: 100 ccm einer 0.55-n. Lösung von Isopropylmagnesiumchlorid in Äther wurden mit 55 ccm einer 1-n. Lösung von Lithium-phenyl in Äther versetzt. Es schied sich Lithiumchlorid aus. Da sich beim vorsichtigen weiteren Zusatz von Lithium-phenyl kein Chlorid mehr abschied, versetzte man nochmals mit 55 ccm Lithium-phenyl. Um zu prüfen, ob sich wirklich Lithium-isopropyl gebildet hatte — wegen der Farblosigkeit ist der Nachweis im Gegensatz zu dem des Lithium-benzyls erschwert —, versetzte man die Lösung mit 11.4 g *asymm.* Diphenyläthylen, das Lithium-phenyl ziemlich langsam, aliphatische Lithiumverbindungen in Äther im allgemeinen recht rasch addiert. In der Tat trat sofort eine intensive Rotfärbung ein, die sich beim Stehen vertieft. Um zu prüfen, ob sich wirklich das Additionsprodukt $(C_6H_5)_2C(Li) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ des Isopropyl-lithiums oder vielleicht doch dasjenige des Phenyl-lithiums gebildet hätte, leitete man nach einigen Tagen in die tief rote Lösung Kohlendioxyd ein und isolierte die Säuren.

Die selbstverständlich reichlich gebildete Benzoësäure wurde im Vakuum wegsublimiert. Der Rückstand siedete unter 12 mm bei 214—216° und erstarrte alsbald. Die Substanz schmolz nach 2-maligem Umkristallisieren aus Petroläther konstant bei 127°. Die Säure $(C_6H_5)_2C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, die bereits bekannt ist und bei 131—133° schmilzt, lag also offenbar nicht vor. Sie gab im Gemisch mit der von uns erhaltenen Substanz überdies eine starke Schmelzpunkts-Depression. Dagegen stimmt die Analyse auf die α, α -Diphenyl-iso-capronsäure, $(C_6H_5)_2C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, die nur aus dem Isopropyl-lithium entstanden sein kann.

3.680 mg Sbst.: 10.880 mg CO₂, 2.460 mg H₂O.

$C_{16}H_{20}O_4$. Ber. C 80.3, H 7.8. Gef. C 80.6, H 7.5.

67. K. H. Slotta und W. Franke: Das Puffergemisch aus sek. Natriumphosphat und Citronensäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 7. Januar 1931.)

Gelegentlich unserer Arbeiten über Azo-Indicatoren benutzten wir bei pH-Messungen mitunter das Puffergemisch aus 0.2-mol. sek. Natriumphosphat und 0.1-mol. Citronensäure¹⁾), dessen Anwendung aus verschiedenen Gründen empfehlenswert ist. Einmal kann man die erforderlichen Lösungen durch Abwägen und Auflösen fester, käuflich reiner Substanzen ohne Verwendung eingestellter Säure oder Lauge bereiten. Wir benutzten „sek. Natrium-phosphat krystallisiert nach Sörensen“ und „Citronensäure nach Sörensen“ von Merck-Darmstadt. Außerdem ist es mit diesen Lösungen möglich, Puffergemische herzustellen, die fast über das ganze saure Gebiet hin vom pH 2.2—7.4 reichen.

¹⁾ M. Ilvaine, Journ. biol. Chem. 49, 183 [1921]; s. a. J. M. Kolthoff, Der Gebrauch der Farbindicatoren, Berlin 1926, 3. Aufl., S. 149.