

ausgesetzt wurde. Auch hierbei wurde nicht mehr Kohlenoxyd aufgenommen als beim ersten Versuch.

Die Ausführung dieser Versuche wurde uns durch das freundliche Entgegenkommen von Hrn. Prof. Dr. W. Schoeller und der Fa. Schering-Kahlbaum ermöglicht, denen wir unseren besten Dank aussprechen. Ferner danken wir dem Kuratorium der Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts ergebenst für das an den einen von uns verliehene Stipendium.

63. Helmuth Scheibler und Heinz Cobler:
Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs,
VIII. Mitteil.: Über die Einwirkung von Ameisensäure-äthylester
auf Triphenyl-methyl-natrium.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 23. Januar 1934.)

Wie W. Schlenk, H. Hillemann und I. Rodloff¹⁾ gezeigt haben, lassen sich die Enolate des Diphenyl-acetaldehyds, des Diphenyl-essigsäure-methylesters und des Fluoren-9-carbonsäure-methylesters in reiner, krystallisierter Form durch Einwirkung der enolisierbaren Carbonylverbindungen auf Triphenyl-methyl-natrium darstellen. Als weiteres Reaktionsprodukt bildet sich hierbei Triphenyl-methan, z. B.: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}.\text{Na} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}.\text{CO}.\text{OCH}_3 = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}(\text{OCH}_3).\text{ONa}$. In entsprechender Weise reagiert auch Essigester²⁾, dessen Enolat allerdings nicht isoliert wurde, und Isobuttersäure-ester, der ein krystallisiertes, in Äther schwer lösliches Enolat bildet³⁾. Die nicht enolisierbaren Ester, z. B. Benzoesäure-methylester, reagieren dagegen nach Art der Grignard-Verbindungen mit Triphenyl-methyl-natrium. Es bildet sich in diesem Falle β -Benzpinakolin neben Natriummethylat: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}.\text{Na} + \text{CH}_3\text{O}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5 = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3.\text{ONa}$ ²⁾. Man hätte vermuten können, daß die Ester der Ameisensäure in entsprechender Weise, also unter Bildung von Triphenyl-acetaldehyd, reagieren würden, um so mehr, als W. Schlenk und R. Ochs feststellten, daß Formaldehyd mit Triphenyl-methyl-natrium Triphenyl-äthanol liefert: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}.\text{Na} + \text{OCH}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}.\text{CH}_2.\text{ONa} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}.\text{CH}_2.\text{OH}$ ²⁾. Ameisensäure-äthylester verhielt sich aber Triphenyl-methyl-natrium gegenüber wie ein enolisierbarer Ester: unter sofortiger Entfärbung der dunkelroten, ätherischen Lösung der Metallverbindung bildete sich ein farbloser, krystallinischer Niederschlag, während das ätherische Filtrat nach dem Eindampfen reines Triphenyl-methan lieferte. Der Niederschlag löste sich bis auf einen Rest von okkludiertem Triphenyl-methan in Wasser mit alkalischer Reaktion. Der Alkali-Gehalt dieser Lösung entsprach aber nur einem Bruchteil der Gesamt-Natrium-Menge. Ein weiterer Anteil war als Natriumformiat vorhanden. Außer Natriumhydroxyd und Natriumformiat enthielt die Lösung noch Natriumbicarbonat. Der bei der Einwirkung von Ameisen-

¹⁾ A. 487, 135 [1931].

²⁾ W. Schlenk u. R. Ochs, B. 49, 608 [1916].

³⁾ H. Scheibler u. H. Stein, Journ. prakt. Chem. [2] 139, 105 [1934].

säure-ester auf Triphenyl-methyl-natrium entstandene Niederschlag bestand also aus einem Gemisch verschiedener Natriumverbindungen, die bei der Behandlung mit Wasser die erwähnten Produkte lieferten. Natriumhydroxyd dürfte aus Natriumäthylat entstanden sein, indem ein Teil des Ameisensäure-esters unter der Einwirkung der Organo-metallverbindungen in Äthylalkohol und Kohlenoxyd zerfiel. Aus Äthylalkohol entstand dann Natriumäthylat neben Triphenyl-methan. Natriumformiat bildete sich wahrscheinlich aus Natriumoxy-äthoxy-methylen, indem sich die Reaktion zwischen Triphenyl-methyl-natrium und Ameisensäure-äthylester in folgender Weise abspielt: $(C_6H_5)_3C.Na + H.CO.OC_2H_5 \rightarrow C^{II}(OC_2H_5).ONa + (C_6H_5)_3CH$. Vielleicht zerfällt Natriumoxy-äthoxy-methylen bald unter Bildung von Natriumformiat und Äthylen: $C^{II}(OC_2H_5).ONa \rightarrow H.COONa + C_2H_4$. Natriumbicarbonat bildet sich durch hydrolytische Spaltung von äthylkohlensaurem Natrium, das durch Autoxydation von Natriumoxy-äthoxy-methylen entstehen kann: $C^{II}(OC_2H_5).ONa \xrightarrow{O} OC(OC_2H_5).ONa^4$. Daß der untersuchte Niederschlag außer Natriumäthylat noch Natriumoxy-äthoxy-methylen oder äthylkohlensaures Natrium enthielt, ergibt sich aus der quantitativen Bestimmung des beim Lösen in Wasser entstehenden Alkohols.

Es ist allerdings auch ein Reaktionsverlauf ohne Bildung einer Verbindung mit zweiwertigem Kohlenstoff möglich: Der Ameisensäure-äthylester könnte mit dem, ein „atomares“ Natriumatom enthaltenden Triphenyl-methyl-natrium sofort unter Äthylen-Abspaltung reagieren; die so gebildete Ameisensäure liefert dann Natriumformiat. Um eine Aufklärung des Reaktionsverlaufes herbeizuführen, ist beabsichtigt, den Ameisensäure-äthylester durch Ameisensäure-phenylester zu ersetzen. Im letzteren Falle ist damit zu rechnen, daß die entstehende Natriumverbindung: Natriumoxy-phenoxy-methylen wesentlich beständiger als die hier untersuchte ist.

Beschreibung der Versuche.

Die Umsetzung von Triphenyl-methyl-natrium mit Ameisensäure-äthylester wurde in folgender Weise durchgeführt: Zu einer in üblicher Weise aus 300 g 1-proz., frisch bereitetem Natrium-Amalgam und 9 g Triphenylchlor-methan hergestellten ätherischen Lösung von klar filtriertem Triphenyl-methyl-natrium gab man tropfenweise unter Stickstoff 2.5 g ($\frac{1}{30}$ Mol.) reinsten Ameisensäure-äthylester. Zur Entfernung von Alkohol und Ameisensäure war der Ester kurz vorher mit Phosphorpentoxyd vorsichtig unter Eis-Kochsalz-Kühlung (keine Gasentwicklung!) geschüttelt, dann filtriert, hierauf mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat $\frac{1}{2}$ Stde. stehen gelassen und schließlich im Kolonnen-Kolben destilliert worden.

Bei der Zugabe des Esters unter Ausschluß von Feuchtigkeit (Chlorcalcium-Rohr) trat an der Eintropfstelle sofort Entfärbung ein, und als der gesamte Ester zugesetzt war, entfärbte sich die tiefrote Lösung bis zu einem hellgelben Farbton. Nach kurzer Zeit fiel ein flockiger Niederschlag aus, der nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen unter Stickstoff bei Eis-Kochsalz-Kühlung sich vollständig abgesetzt hatte. Der farblose Niederschlag wurde durch einen Gooch-Tiegel aus gesintertem Glas mehrfach unter Stickstoff filtriert, bis das Filtrat klar war. Das Filtrat wurde mit Wasser im Scheidetrichter ge-

⁴) vergl. die voranstehende Mitteilung.

schüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Nach dem Erkalten krystallisierte der ölige Rückstand sofort und erwies sich als identisch mit Triphenyl-methan (Schmp. 92°, Mischprobe). Andere Produkte wurden nicht erhalten. Der Niederschlag war in Wasser nicht vollständig löslich, da er okkludiertes Triphenyl-methan enthielt. Hiervon wurde abfiltriert, gut ausgewaschen und das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden abgemessene Mengen für die einzelnen Bestimmungen verwandt.

Es erwies sich als unzumutbar, die Analysen auf den gewogenen Niederschlag zu berechnen, von dem der in Wasser unlösliche Anteil in Abzug gebracht worden war. Denn der Niederschlag enthielt wechselnde Mengen von Äther (wahrscheinlich an Triphenyl-methan gebunden), da wegen der Empfindlichkeit der Substanz nicht bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden konnte. Es wurde daher die Gesamt-Natrium-Menge des in Wasser löslichen Anteils für die Berechnung zugrunde gelegt (durch gravimetrische Natrium-Bestimmung als Natriumsulfat) und dann festgestellt, welcher Anteil des Natriums als Natriumhydroxyd (titrimetrische Alkalitäts-Bestimmung) und welcher als Natriumformiat (gravimetrische Bestimmung als Kalomel nach Franzen und Greve⁵⁾) in der wäßrigen Lösung vorliegt. Es ergibt sich, daß beide zusammen nicht der Gesamtmenge des Natriums gleichkommen. Der Rest ist wahrscheinlich als Bicarbonat in der Lösung enthalten. Dieses wurde außerdem noch auf folgende Weise zusammen mit Natriumhydroxyd bestimmt: Ein abgemessener Anteil der Lösung wurde mit Kohlendioxyd gesättigt, zur Trockne eingedampft und das Gewicht des bei 120° bis zur Konstanz getrockneten Rückstandes, der aus Natriumcarbonat und Natriumformiat bestand, ermittelt. Die dem Natriumcarbonat entsprechende Natrium-Menge war bedeutend größer als die, welche sich aus der Alkalitäts-Bestimmung der ursprünglichen Lösung ergeben hatte. Die Differenz beider Bestimmungen ergibt das als Bicarbonat in der Lösung vorhandene Natrium. Vor der Behandlung mit Wasser dürfte dieser Anteil als äthylkohlen-saures Natrium vorgelegen haben (entstanden durch Autoxydation von Natriumoxy-äthoxy-methylen)⁴⁾.

Dem Natriumformiat der Lösung entspricht Natriumoxy-äthoxy-methylen im Niederschlag (das zum größten Teil durch Äthylen-Abspaltung in Natriumformiat übergegangen ist), und das in der Lösung vorhandene Natriumhydroxyd bildet sich aus Natriumäthylat bei der Behandlung mit Wasser. Diese Natriumäthylat-Menge entsteht aus Äthylalkohol, der dem Ameisensäure-äthylester entweder trotz der Reinigung immer noch beigemischt war, oder bildet sich durch Zerfall des Esters bei der Einwirkung von Triphenyl-methyl-natrium.

Es wurden 3 Versuche angestellt, die den gleichen Verlauf nahmen: Der erste und zweite Versuch wurde mit 9.0 g Triphenyl-chlor-methan, der entsprechenden Menge Natrium-Amalgam und 2.5 g Ameisensäure-äthylester, der dritte Versuch nur mit 6.8 g Triphenyl-chlor-methan und 2.0 g Ameisensäure-ester ausgeführt.

1. Versuch: Es wurde nur die bei der Zersetzung mit Wasser gebildete Triphenyl-methan-Menge bestimmt: Ausbeute 6.0 g oder 74 % d. Th. — 2. Versuch: Der unmittelbar nach dem Umsatz ausgefallene Niederschlag wog 0.3497 g, hiervon waren 0.0359 g in Wasser nicht löslich. (Triphenyl-methan, das durch verharzte Substanzen verunreinigt war. Nach der Destillation unter 1 mm Druck hatte die Substanz den Schmp. 88°.) Die wäßrige Lösung von 0.3138 g wurde auf 500 ccm aufgefüllt.

Natrium-Bestimmung: 200 ccm Lösg. lieferten 0.1086 g Na_2SO_4 , also in der Gesamtmenge 0.2715 g. — Alkalitäts-Bestimmung: 20 ccm Lösg. verbraucht, 0.5 ccm n_{10} -Salzsäure, also die Gesamtmenge 12.5 ccm, entspr. 0.0850 g Natriumäthylat mit

⁵⁾ Beilstein, Handb. d. Organ. Chemie (4. Aufl.), II, 13.

einem Natrium-Gehalt von 32.70 % der Gesamtmenge. — Formiat-Bestimmung: 200 ccm Lösg. lieferten 0.4048 g HgCl_2 , also die Gesamtmenge 1.0120 g, entspr. 0.1457 g Natriumformiat, mit einem Natrium-Gehalt von 56.12 % der Gesamtmenge.

3. Versuch: Der nach längerem Stehen ausgefallene Niederschlag wog 1.5360 g; hiervon waren 0.1230 g in Wasser nicht löslich (Triphenyl-methan). Die wäßrige Lösung wurde auf 250 ccm aufgefüllt, 20 ccm für die Alkalitäts-Bestimmung entnommen, der Alkohol abdestilliert (s. u.) und wieder auf 230 ccm aufgefüllt.

Natrium-Bestimmung: 50 ccm der Lösg. lieferten 0.1656 g Na_2SO_4 , also in der Gesamtmenge 0.8280 g. — Alkalitäts-Bestimmung: 20 ccm der Lösg. verbraucht 1.5 ccm n_{10} -Salzsäure, also die Gesamtmenge 18.75 ccm, entspr. 0.1275 g Natriumäthylat mit einem Natrium-Gehalt von 16.08 % der Gesamtmenge. — Formiat-Bestimmung: 100 ccm Lösg. lieferten 1.2752 g HgCl_2 , also die Gesamtmenge 3.1880 g, entspr. 0.4591 g Natriumformiat mit einem Natrium-Gehalt von 57.90 % der Gesamtmenge. — Trockensubstanz: 25 ccm der Lösg. wurden mit Kohlendioxyd gesättigt, im Platin-Tiegel eingedampft und bei 120° 2 Stdn. getrocknet: 0.0820 g, also Gesamtsubstanz 0.8200 g, bestehend aus 0.4591 g Natriumformiat (s. o.) und einem Rest von 0.3609 g, der im wesentlichen aus Natriumcarbonat besteht. — In der Lösung enthaltener Alkohol: Nachdem 20 ccm der Lösg. für die Alkalitäts-Bestimmung entnommen worden waren, wurden aus dem Rest etwa 80 ccm abdestilliert. Ein weiter übergelassener Anteil enthielt keinen Alkohol mehr, wie der negative Ausfall der Jodoform-Probe anzeigte. Das Destillat wurde auf 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung wurden mit gasförmigem Jodwasserstoff gesättigt, die Lösg. 3 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 130° erhitzt, im Kohlendioxyd-Strom in einen Zeisel-Apparat übergespült und das gebildete Äthyljodid in üblicher Weise als Silberjodid bestimmt. Es wurden erhalten 0.0614 g AgJ , also aus der Gesamtmenge 0.6140 g, entspr. 0.1203 g Äthylalkohol. Der Wert erhöht sich noch um $\frac{1}{12}$, also auf 0.1303 g, da 20 ccm der ursprünglichen Lösung (250 ccm) nicht zur Alkohol-Bestimmung verwandt worden waren. Aus der durch Titration ermittelten Natriumäthylat-Menge (0.1275 g) können nur 0.0862 g Äthylalkohol entstehen. Der Rest (0.0441 g) ist aus Natriumoxy-äthoxy-methylen bzw. äthylkohlensaurem Natrium entstanden.

Hrn. Hofrat Prof. Dr. Schlenk sprechen wir unseren ergebensten Dank aus für die lebenswürdige Erlaubnis, die vorliegenden Versuche in seinem Laboratorium ausführen zu dürfen. Auch den HHrn. Dr. phil. H. Hillemann und Dr.-Ing. G. Frikell danken wir für ihre freundliche Hilfe bei der Ausführung der Versuche und Analysen.

64. A. N. Nesmejanow und K. A. Kozeschkow: Die Reaktionen von arsen-, antimon-, zinn- und blei-organischen Verbindungen mit Quecksilberchlorid im neutralen und alkalischen Medium.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1933.)

Es sind bereits mehrere Fälle beschrieben, in welchen bei Einwirkung von Sublimat einige metall- (bzw. metalloid-)organische Verbindungen ihre Radikale an das Quecksilber abgeben¹⁾. Die Frage, ob das Quecksilberchlorid für die Charakteristik der Bindung Kohlenstoff-Metall (bzw. -Metalloid) verwendet werden kann, veranlaßte uns, die Reaktionen dieser Art vom Standpunkt des Einflusses der Natur und

¹⁾ Pfeiffer, Truskier, B. **37**, 1127 [1904]; Bucton, A. **109**, 219 [1859]; Frankland, A. **111**, 60 [1859]; Krause, Schmitz, B. **52**, 2150 [1919]; Michaelis, Genzken, B. **17**, 924 [1884]; Dünnhaupt, Journ. prakt. Chem. [1] **61**, 399 [1854]; A. **92**, 379 [1854]