

**172. Walter Krabbe und Geza Grünwald: Über eine neue Reaktion zwischen dem Benzylamin und Alkalimetallen.
(Experimentell mitbearbeitet von E. Polzin und W. Menzel.)**

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin-Charlottenburg.]
(Eingegangen am 17. Juni 1941.)

Wir berichten im folgenden über eine Reaktion zwischen Benzylamin und Alkalimetallen, die unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben worden ist und die anscheinend von einer ganzen Anzahl von Aminen gegeben wird. Es treten dabei intensiv farbige Verbindungen auf, die in geeigneten Fällen z. B. dazu benutzt werden können, um quantitativ das Vorliegen gewisser metallorganischer Verbindungen feststellen zu können. Bis jetzt wurde nur das Benzylamin näher untersucht. Eine kürzlich von E. Stoezel¹⁾ veröffentlichte Arbeit über die Spaltung gewisser Amine mit Alkalimetallen veranlaßt uns, unsere bisherigen Ergebnisse schon jetzt mitzuteilen, obwohl einige Versuchsreihen noch nicht abgeschlossen sind.

Wie in einer früheren Arbeit²⁾ gezeigt werden konnte, läßt sich aus dem Aminomethyl-diphenyl-carbinol mittels konz. Schwefelsäure das β,β -Diphenyl-vinylamin darstellen. Die erzielten Ausbeuten sowie der Reinheitsgrad des Präparates ließen recht zu wünschen übrig. Da andererseits die außerordentliche Säureempfindlichkeit jenes Vinylamins festgestellt worden war, sollte nunmehr versucht werden, die Wasserabspaltung mittels basischer Kondensationsmittel zu erreichen. Zu diesem Zweck wurde eine Lösung des Aminoalkohols in Toluol mit gepulvertem Natriumamid unter Rückfluß und Ausschluß von Feuchtigkeit zum Sieden erhitzt. Dabei konnte nach wenigen Minuten eine intensive kornblumenblaue Verfärbung der einzelnen Natriumamidteilchen beobachtet werden. Die Lösung selbst blieb farblos. Beim kräftigen Umschütteln konnte der Einfluß des Luftsauerstoffs deutlich erkannt werden, indem die Färbung fast augenblicklich verschwand. Durch Arbeiten unter reinem Stickstoff konnte die Färbung beständig erhalten werden.

Um die Ursache dieser unerwarteten Farbreaktion aufzuklären, wurde zuerst geprüft, inwieweit sie einerseits für den angewandten Aminoalkohol und andererseits für das Natriumamid charakteristisch ist. Ersatz des Amids durch Natrium oder Kalium unter sonst ähnlichen Bedingungen ergab beim Aminomethyl-diphenyl-carbinol keine Färbung. Dagegen wurde gefunden, daß nicht nur eine Reihe weiterer Aminoalkohole, sondern auch eine Anzahl einfacher Amine, darunter jedoch keine rein aliphatischen, ebenfalls mit Natriumamid unter Feuchtigkeits- und Luftausschluß farbige Reaktionsprodukte liefern. Z. Tl. waren diese Reaktionen, die in der folgenden Tafel aufgeführt sind, nach anfänglichem Auftreten einer Färbung mit weitergehenden Umsetzungen verbunden.

Aus der Tafel geht hervor, daß die Farbreaktion grundsätzlich von primären, sekundären und tertiären aromatischen wie auch aromatisch-aliphatischen Aminen gegeben wird. Dabei ist allerdings mit der Möglichkeit zu rechnen, daß in diesem oder jenem Fall die Reaktion eines tertiären und vielleicht auch die eines sekundären Amins auf eine vorher eingetretene Aufspaltung in primäre Basen zurückzuführen ist. Ein Vergleich der Absorptionskurven der roten Lösungen aus Benzyl- bzw. Dibenzylamin mit

¹⁾ B. 74, 982 [1941].

²⁾ W. Krabbe u. K. H. Schmidt, B. 72, 384 [1939].

Natriumamid zeigt die Identität der beiden Farbkurven. Dagegen führt die Verwendung von Lithium an Stelle des Amids (vergl. später) bei diesen Aminen zu verschiedenen Farbkurven. Das Dibenzylamin zeigt hier einen mehr braunen Farbton. Wenn aus dem Versuch mit Natriumamid eine starke Aufspaltung der sekundären Base zur primären gefolgt werden könnte, so läßt doch andererseits folgender Versuch eine solche zweifelhaft erscheinen. Wenn Diphenylamin in Toluol mit NaNH_2 8 Tage zum Sieden erhitzt wird, so können danach außer dem zur Hauptsache unveränderten Ausgangsmaterial nur 0.2 g Dibenzyl gefunden werden. Benzylamin selbst ist nicht nachzuweisen.

Amin	Mit NaNH_2 erhaltene Färbung
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$	kornblumenblau
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	rot
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	schmutzig-rot
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$	gelblich-rot
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$	intensiv rot
$(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)_2\text{NH}$	bräunlich-rot
$(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)_3\text{N}$	rot
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$	dunkelbraun
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	dunkelgrün
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$	dunkelgrün
<i>p</i> -Toluidin	violett
<i>p</i> -Chlor-anilin	braun
<i>o</i> -Nitranilin	rot
<i>m</i> -Nitranilin	grün
Pyridin	schwarzbraun
Piperidin	rotbraun

Wie groß die chemische Verwandtschaft der beschriebenen farbigen Moleküle untereinander ist, konnte bisher noch nicht untersucht werden. Da metallisches Kalium auch nach mehrtägigem Schütteln auf das Amino-methyl-diphenyl-carbinol nicht einwirkt, wurde zunächst angenommen, daß die beschriebene Farbreaktion spezifisch für das Natriumamid sei. Spätere Untersuchungen zeigten jedoch, daß grundsätzlich alle Alkalimetalle reagieren, und zwar auch in Gestalt von alkalimetallorganischen Verbindungen, daß jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl stark von der Konzentration des gelösten Amins als auch von der Art des Metalls abhängig ist.

Um für die weiteren Untersuchungen ein möglichst unkompliziertes Bild zu bekommen, wurde als Aminkomponente das Benzylamin gewählt, das neben seiner einfachen Zusammensetzung den Vorzug hat, mit Natriumamid recht leicht eine intensive Rotfärbung zu liefern. Diese Reaktion erfährt durch Licht eine auffällige Beschleunigung. Die im Tageslicht nach wenigen Minuten auftretende Färbung benötigt im Dunkeln mehrere Stunden zu ihrer Bildung. Diese Empfindlichkeit wurde bisher nur bei Verwendung von Natriumamid beobachtet, nicht jedoch bei dessen Ersatz durch Natrium, Kalium oder Lithium. Es wurde angestrebt, das Natriumamid tunlichst durch Alkalimetall zu ersetzen, da die Abtrennung von überschüssigem Amid vom Reaktionsgemisch höchst schwierig, wenn nicht unmöglich ist. Zum Nachweis dafür, daß es sich bei den roten Verbindungen aus Benzylamin und Alkalimetall einerseits und Natriumamid andererseits um recht ähnliche

Verbindungen handeln müsse, wurden die typischen Farbkurven dieser verschiedenen Lösungen mit dem Zeisschen Stufenphotometer gemessen. Sie zeigten keine wesentlichen Unterschiede (Abbildung 1). Alle weiteren Untersuchungen der roten Verbindung aus dem Benzylamin wurden nunmehr stets an solchen Produkten ausgeführt, die aus dem Amin mit Lithium hergestellt waren. Dieses reagiert etwa zehnmal schneller als Natrium oder Kalium. Die Art des Lösungsmittels spielt bei diesen Umsetzungen nur eine untergeordnete Rolle. Um eine möglichst konz. Farbstofflösung zu erhalten, wurde in einem geschlossenen, mit Stickstoff gefüllten Gefäß eine Benzylamin-Ätherlösung mit metallischem Lithium versetzt. Nach wenigen Stunden war offenbar ein Farbmaximum eingetreten. Dieses nahm unerwarteterweise nach einigen weiteren Stunden deutlich wieder ab, und nach etwa 24 Std. war die Lösung völlig farblos geworden. Dafür hatte sich ein krystalliner, farbloser Niederschlag gebildet, der an den Gefäßwänden sowie den übriggebliebenen Lithiumstückchen haftete.

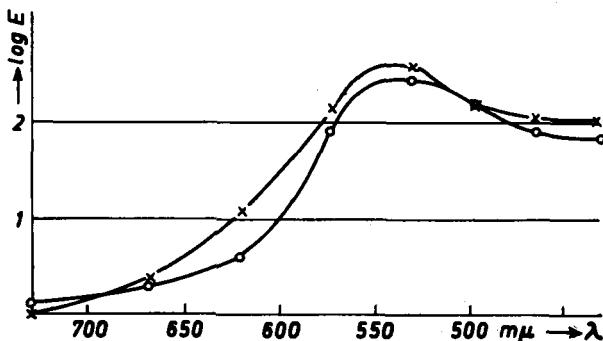


Abbildung 1. Typische Farbkurven des Reaktionsproduktes von Benzylamin mit Natriumamid $x-x-x$ und mit Lithium $o—o—o$.

Um diesen Zusammenhang zu klären, wurden weitere Versuche in mehreren Zwillingsrohren³⁾ vorgenommen, die ebenfalls unter Stickstoff zugeschmolzen waren. In den einen Schenkel wurde jeweils das Benzylamin-Äther-Lithiumgemisch gebracht, in den anderen Äther, Petroläther, Benzol oder schließlich Benzylamin. Nachdem in allen vier Rohren Entfärbung eingetreten war, wurde durch Neigen der Gefäße das jeweils darin enthaltene Reagens zugegeben. Die ersten drei Proben zeigten keinerlei Veränderung. Um einen einfachen Dissoziationsvorgang der farblosen zur farbigen Verbindung konnte es sich also kaum handeln. Dagegen trat bei der Zugabe von Benzylamin die kräftige Rotfärbung wieder auf. Der gleiche Effekt konnte auch erzielt werden durch bloßes Erwärmen der entfärbten Lösung. Somit war der unmittelbare Zusammenhang zwischen den beiden Verbindungen sichergestellt.

Da bisher keine Möglichkeit gefunden wurde, die roten Verbindungen in festem Zustand zu isolieren, dieses nach weiterhin gewonnenen Erkenntnissen sogar wahrscheinlich überhaupt nicht möglich sein wird, erschien es aussichtsreicher, eine Analyse der farblosen krystallisierten Verbindung zu versuchen.

³⁾ L. Anschütz, B. 71, 1902 [1938].

Dazu waren weitgehende Vorsichtsmaßregeln notwendig, denn dieser Körper erwies sich als nicht weniger unbeständig als der farbige. Bringt man ihn aus der Stickstoff-Atmosphäre an die Luft, so nimmt er augenblicklich eine rote Färbung an, um sich wenige Sekunden später unter Rauchentwicklung weitgehend zu zersetzen. Hierbei konnte Verdampfung von Benzylamin festgestellt werden. Diese Empfindlichkeit gegen Sauerstoff bzw. Wasser ist so groß, daß das Produkt außerhalb einer völlig geschlossenen Apparatur günstigerfalls nur blaß rosafarben erhalten werden kann. Zur Erzielung größtmöglicher Reinheit wurde eine zweimalige Filtration vorgenommen. Die Lösung mit dem feinkörnigen Niederschlag wurde zunächst durch ein mit einigen Einstichen versehenes, etwa 7 mm weites Glasrohr aus dem Reaktionsgefäß abgesaugt, wodurch nur die unverändert gebliebenen, großen Lithiumstücke zurückgehalten wurden. Danach wurde durch ein mit einer Asbestauflage versehenes Glasfilter filtriert, wobei die Krystalle restlos zurückgehalten wurden. Die Filtration wurde in einer zusammenhängenden Apparatur und in einem Strom reinen und trocknen Stickstoffs durchgeführt. Zum Schluß wurde mit Äther gewaschen und im Stickstoffvakuum kurze Zeit getrocknet. Längeres Trocknen schadet. Im Stickstoffstrom wurde dann die Substanz in zwei Wägeröhrchen eingeführt, verschlossen und gewogen. Da sich der Äther nicht restlos entfernen ließ, mußten alle Analysen mit ätherfeuchten Präparaten durchgeführt werden.

N-Bestimmung nach Dumas: 165.2 mg Sbst.: 25.5 ccm (18°, 748 mm).

Li-Bestimmung aus der Asche der N-Bestimmung durch Titration: Es wurden verbr. 21.0 ccm $n/_{10}$ HCl.

Li-Bestimmung durch Abrauchen mit H_2SO_4 : 154.5 mg Sbst.: 104.7 mg Li_2SO_4 .

Gef. N 17.82%, Li 8.75, 8.55%, dividiert durch Atomgewicht = N 1.26, Li 1.27, 1.24.

Somit ergibt sich ein atomares Verhältnis von Stickstoff zu Lithium wie 1:1.

Bei der Zersetzung mit Eiswasser lieferte die Substanz Benzylamin sowie Ammoniak. Um deren Mengen neben dem Lithium festzustellen, wurde zunächst mit Salzsäure titriert und so der gesamte Basengehalt ermittelt. Dann wurden die flüchtigen Basen mit Wasserdampf übergetrieben und nochmals mit Säure titriert. Nach dem Eindampfen wurden die festen Hydrochloride durch Ausziehen mit absolutem Alkohol voneinander getrennt und für sich nochmals eindeutig als Benzylaminhydrochlorid und Salmiak identifiziert und quantitativ bestimmt. Das molekulare Verhältnis von Ammoniak zu Benzylamin ergab bei einer Ausbeute von über 90% den Wert 1:1.

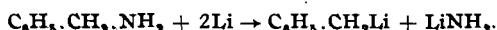
526 mg Sbst.: 379 mg Benzylaminhydrochlorid, 157 mg Ammonchlorid.

Eine dritte stickstoffhaltige Verbindung kann demnach nicht vorgelegen haben. Wird der Prozentgehalt des Lithiums, des Ammoniaks und des Benzylamins addiert, so erhält man einen Restbetrag von 13.6%, der aller Wahrscheinlichkeit nach allein vom Äthergehalt herröhrt.

$8.75\% Li + 10.65\% NH_3 + 67.0\% C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2 = 86.4\% + 13.6\% Restbetrag = 100.0\%$.

Die Zahl der Wasserstoffatome im Molekül kann zunächst nicht genau festgestellt werden. Solange ein Restbetrag der angegeben Höhe verbleibt, ist es deshalb zulässig, den Stickstoff als Ammoniak bzw. Benzylamin in Rechnung zu setzen.

Es ist bekannt, daß Ammoniak unter der Einwirkung von Alkalimetall in Amid und Wasserstoff aufgespalten werden kann⁴⁾. Die primäre Reaktion, die hierzu führt, ist vielleicht die Bildung von Hydrid, welches sich weiterhin mit Ammoniak zu Amid und Wasserstoff umsetzt. Wollte man beim Benzylamin einen analogen Verlauf annehmen, so erhielte man:



Dann hätte Lithiumbenzyl nachgewiesen werden müssen. Dieses ist jedoch bei der vorliegenden Versuchsanordnung kaum möglich, da sich Lithiumbenzyl, ebenso wie Lithium

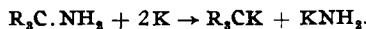
⁴⁾ O. Ruff u. E. Geisel, B. 39, 840 [1906].

oder Lithiumphenyl sofort wieder mit dem stets vorhandenen Benzylamin umsetzen würde. Wohl aber müßte man, wenn diese Umsetzung stattfände, den Benzylrest in irgendeiner Form vorfinden. Das ist nun tatsächlich möglich. Das Filtrat des Reaktionsproduktes von Lithium und Benzylamin läßt sich nach dem Abtrennen des Benzylaminüberschusses durch Fällung mit Kohlendioxyd als Carbaminat aufteilen in saure, basische und neutrale Anteile. Im sauren Anteil konnte eindeutig Benzoësäure nachgewiesen werden. Daneben war vielleicht Phenyllessigsäure anwesend. Im basischen Anteil waren ein oder mehrere Amine vorhanden, die mit Kohlensäure keine feste Verbindung lieferten, wohl aber mit Salzsäure Hydrochloride gaben. Eine genaue Untersuchung wurde wegen der sehr geringen Mengen nicht durchgeführt. Die neutrale Fraktion roch deutlich nach Benzaldehyd. Dieser wurde identifiziert als Phenylhydrazon, ferner durch Umwandlung im Malachitgrün sowie über den *o*-Nitro-benzaldehyd in Indigo. Neben Benzaldehyd konnte nach dessen Umwandlung in Benzoësäure noch Dibenzyl, allerdings nur dem Geruch nach, erkannt werden. Zur exakten Isolierung waren die Mengen zu gering.

Bereits Gilman⁵⁾ berichtet über das Auftreten von Benzaldehyd bei der Oxydation von bestimmten metallorganischen Verbindungen, die einen bzw. mehrere Benzylreste enthalten. Als erstes Oxydationsprodukt wäre dabei der Benzylalkohol anzunehmen. Wurde im vorliegenden Fall das Filtrat durch Luftsauerstoff zersetzt, so vergrößerte sich die erhaltene Benzaldehydmenge erheblich, und es konnte Dibenzyl dann nicht mehr erkannt werden. Wurde dagegen die Zersetzung mit Eiswasser vorgenommen, so entstand eine große Menge Dibenzyl neben Spuren von Aldehyd.

Die Befunde sprechen dafür, daß im vorliegenden Fall ein Reaktionsmechanismus vorliegt, der dem oben beschriebenen zwischen Ammoniak und Natrium zum mindesten recht ähnlich sein muß.

Die von E. Stoezel¹⁾ beobachtete Spaltung von Aminen mit Alkalimetall verläuft analog, z. B. nach:



Wieweit indessen ein Vergleich zwischen den von Stoezel beschriebenen Reaktionen mit den unseren vorgenommen werden kann, können wir zunächst nicht entscheiden. In der Konstitution der von Stoezel benutzten Amine liegt durch die Anhäufung von Phenylgruppen eine Besonderheit vor, die möglicherweise im Verhalten der Körper unter den angegebenen Bedingungen einen grundlegenden Unterschied bedingen könnte.

Wir haben weiterhin die Reaktion unserer farbigen Verbindung bzw. der dazu gehörigen krystallisierten farblosen Verbindung gegenüber Benzophenon und Stilben geprüft (Benzophenon reagiert bekanntlich rasch mit Lithium zum blauen Benzophenon-lithium). Die krystallisierte farblose Verbindung wurde in Benzylamin gelöst und zu einer ätherischen Benzophenonlösung gegossen. Die Lösung entfärbte sich hierbei. Weiter wurde Benzophenon mit Lithium zur Reaktion gebracht und in eine Benzylamin-Äthermischung gegossen. Die Blaufärbung ging allmählich in die Rotfärbung des Benzylamin-Lithiumgemisches über. Bei der Aufarbeitung konnten in allen Versuchen nur wieder die Ausgangsprodukte Benzophenon und Benzylamin isoliert werden.

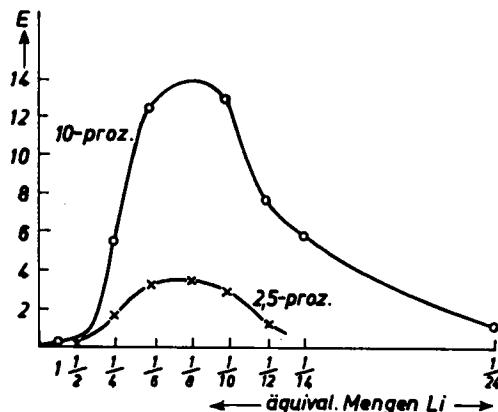
Auch bei einer Äthylierung des Reaktionsproduktes aus der roten Lösung mit Benzophenon mit Äthyljodid bei 100° konnten trotz erfolgter Umsetzung (Abscheidung von Lithiumjodid) nur die Ausgangsprodukte zurückgewonnen werden. Es ist deswegen wahrscheinlich, daß sich bei den eben beschriebenen Reaktionen Verbindungen des Typs $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot NH^-$ gebildet haben, die bekanntlich wenig existenzfähig sind und leicht eine Spaltung in Amine und Ketone erleiden.

Ferner wurde eine Lösung der krystallisierten Verbindung in Benzylamin mit Stilben einen Tag geschüttelt. Die Farbe änderte sich sofort bei der Zugabe und wurde

⁵⁾ Gilman, Journ. Amer. chem. Soc. 61, 1170 [1939].

rotbraun. (Bei Erwärmung und Luftzutritt färbte sie sich wieder intensiv violettrot. Der Vorgang konnte mehrmals wiederholt werden.) Bei der Aufarbeitung mit Wasser und der darauffolgenden Trennung entstand durch Ansäuern ein öliges Produkt, welches nur in konz. Säure löslich war und beim Trocknen glasig erstarrte. Dieses offensichtliche Polymerisationsprodukt enthielt ungefähr 4.2% Stickstoff.

Messung der maximalen Farbintensität: Um festzustellen, unter welchen Bedingungen bei der Reaktion zwischen Lithium und Benzylamin ein Maximum an Farbigkeit auftritt, wurden zwei Versuchsreihen in Einschmelzäquivetten durchgeführt. Zur einen wurde eine 10-proz. Benzylamin-Äther-Lösung, zur anderen eine 2.5-proz. verwandt. In die erste Cuvette jeder Reihe wurde die äquivalente Menge Lithium gegeben, in die zweite die Hälfte davon, in die dritte der vierte Teil usw. bis zur 9. Cuvette, in der der 24. Teil der äquivalenten Menge Lithium zur Reaktion gebracht wurde. Die Reaktion war in der Reihe 1 wegen der größeren Konzentration in einigen Tagen beendet; in der Reihe 2 nahm sie mehrere Wochen in Anspruch. Danach wurden die Extinktionen der Lösungen sämtlicher Cuvetten im Stufenphoto-



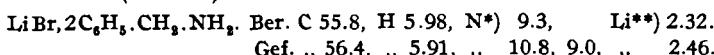
Abbild. 2. Extinktionskurve der Farbintensität einer äther. Lösung der Benzylamin-Lithium-Verb.

meter für das Licht der Wellenlänge 458 m μ gemessen. Die Abbild. 2 lässt erkennen, daß das Maximum der Extinktion etwa bei einem Mengenverhältnis von Lithium zu Benzylamin 1:8 liegt, daß das Maximum der Extinktion durch die Konzentration des Benzylamins gegeben ist, und daß in den beiden Versuchsreihen die Maxima der Extinktion sich proportional der Benzylamin-Konzentration verhalten, nämlich gleichfalls wie 1:4.

Obwohl der Ersatz des Natriumamids durch Lithium für die Umsetzung mit dem Benzylamin bereits einen Fortschritt bedeutete, hafteten auch diesem Verfahren noch erhebliche präparative Mängel an. Es wurde deswegen das nach Ziegler⁶⁾ leicht zugängliche Lithiumphenyl auf seine Brauchbarkeit untersucht. Eine Benzylamin-Äther-Lösung wird durch Lithiumphenyl erst stark rot gefärbt, um nach weiterem Lithiumphenyl-Zusatz

⁶⁾ Ziegler, A. 479, 135 [1930].

unter allmählicher Entfärbung wie bei Verwendung von Li eine farblose krystallisierte Substanz abzuscheiden. Bei der Isolierung dieser Krystalle zeigte sich jedoch, daß eine andere Verbindung als die erwartete vorliegen mußte, da ihr Verhalten sehr unterschiedlich von der mit Li erhaltenen war. Von einer großen Sauerstoffempfindlichkeit war nichts zu beobachten, insbesondere blieb eine Lösung in Benzylamin völlig farblos; in Wasser war sie leicht löslich, ohne Gasentwicklung und merkliche Wärmetönung. Sie schmolz scharf bei 106° (unkorr.).



*) N-Bestimmung nach Dumas und nach Kjeldahl-Wilfarth, **) Lithium-Bestimmung als Lithiumsulfat.

Bei der Destillation im Vakuum ließ sich reines Benzylamin abdestillieren. Als Rückstand blieb dabei, wie erst später gefunden wurde, Lithiumbromid. Dieses stammte von der zur Reaktion benutzten ätherischen Lithiumphenyllösung, die aus Brombenzol und Lithium in Äther erhalten wurde.

Nach den Analysendaten konnte das Vorliegen einer Molekülverbindung vermutet werden. Zum Beweis hierfür wurden folgende weitere Synthesen durchgeführt:

1) Zu einer Lösung von Lithiumbutyl in Benzol⁶⁾ wurde Benzylamin-hydrobromid gegeben. Die Identität des entstandenen krystallinischen Niederschlages mit der obigen Verbindung wurde bewiesen durch den Schmp. von 104° (Mischschmp.) sowie gleiche Analysenwerte für Lithium und Stickstoff.

2) Eine Lösung von Benzylamin-hydrobromid in Benzylamin wurde mit Lithium zur Reaktion gebracht. Nach längerem Schütteln war alles Lithium gelöst und ein krystallinischer Niederschlag entstanden. Die Identifizierung mit den oben beschriebenen Verbindungen erfolgte durch Mischschmelzpunkt.

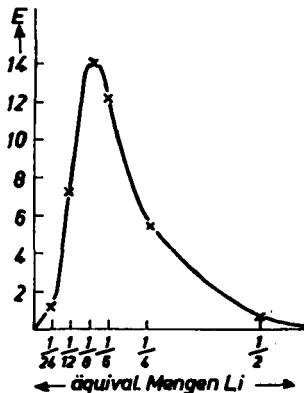
Molekülverbindungen ähnlicher Art, in denen als anorganische Komponente Lithiumsalze auftreten, konnten wir nur sehr wenige in der Literatur finden, so z. B. eine Verbindung: 2 Pyridin-Lithiumchlorid⁷⁾. Organische Basen scheinen bei der Bildung derartiger Verbindungen bevorzugt zu sein.

Leitfähigkeitsmessungen.

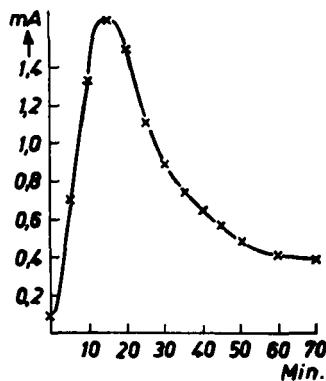
Nach den Eigenschaften und der Entstehungsweise der roten Verbindung konnte vermutet werden, daß es sich um ein ionisiertes Produkt handele. Es wurde deswegen die Leitfähigkeit unter verschiedenen Bedingungen gemessen. Die ersten Versuche wurden mit dem Reaktionsgemisch aus Benzylamin und Natriumamid in Äther gemacht. Schon hier konnte festgestellt werden, daß sich zusammen mit dem Auftreten der roten Farbe auch eine nennenswerte Leitfähigkeit einstellte, die bei der Entfärbung der Lösung wieder verschwand. Wegen der vielen Schwierigkeiten, die beim Arbeiten mit Natriumamid auftraten, wurde die Anwendung dieser Verbindung auch bei diesen Versuchen ausgeschaltet. Eine ätherische Lösung von Benzylamin wurde mit einigen Lithiumstückchen unter gleichmäßigem

⁷⁾ St. v. Laszcynski, B. 27, 2288 [1894].

Rühren zur Reaktion gebracht. Das Stromstärke-Zeit-Diagramm (Abbild. 4) zeigt den analogen Verlauf wie die daneben abgebildete Extinktionskurve (Abbild. 3), deren Werte der Abbild. 2 entnommen wurden. Es geht hieraus eindeutig hervor, daß die elektrische Leitfähigkeit und die intensive Färbung in einem ursächlichen Zusammenhang miteinander stehen. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist die auftretende rote Färbung durch die Bildung farbiger Ionen bedingt



Abbild. 3. Extinktionskurve (siehe Abbild. 2) einer äther. Lösung der Benzylamin-Lithium-Verb.



Abbild. 4. Leitfähigkeitskurve einer äther. Lösung der Benzylamin-Lithium-Verb. (aus Lithium).

Weitere Leitfähigkeitsversuche wurden mit Benzylamin-Lithiumbutyl-Lösung durchgeführt. Es wurde eine bestimmte Menge Benzylamin vorgelegt und dann tropfenweise aus einer Bürette Lithiumbutyl (dargestellt nach Gilman⁸⁾) in Äther zugegeben. Die Konzentrationen dieser Lösungen schwankten bei verschiedenen Versuchen zwischen 0.5-n. und 4-n. Nach Erreichen eines Maximums sank die Stromstärke nur sehr langsam wieder ab. Dieses Absinken ist verursacht durch die verdünnende Wirkung des ätherischen Lithiumbutyls. Das Maximum der Leitfähigkeit war abhängig von der Menge des Benzylamins und der Konzentration der Lithiumbutyl-Lösung. Es liegt gewöhnlich in der Nähe des 10. Teiles der äquimolekularen Lithiummenge. Der fast waagerecht verlaufende 2. Teil der Kurve (Abbild. 5) zeigt, daß die Leitfähigkeit von einem weiteren Überschuß an Lithiumbutyl kaum beeinflußt wird. Schließlich wurde die Messung noch einmal in der Weise wiederholt, daß zu einer vorgelegten Lithiumbutyl-Menge Benzylamin zugesetzt wurde. Die Kurve (Abbild. 6) entspricht in der Hauptsache einer geraden Linie, d. h. daß die Leitfähigkeit annähernd proportional der Benzylaminkonzentration zunimmt. Ein kleines Maximum am Beginn der Kurve (Benzylamin:Lithiumbutyl 1:1) ist vielleicht hervorgerufen durch die Bildung einer äquimolaren Verbindung.

Schließlich wurden auch Leitfähigkeitsmessungen unter Anwendung von Benzylamin und Lithiumphenyl vorgenommen. Der Gehalt der Lithiumphenyllösung an Lithiumbromid bedingte wesentliche Komplikationen, da die Additionsverbindung von Benzylamin und Lithiumbromid ebenfalls den elektrischen Strom leitet. Trotzdem geht

⁸⁾ Gilman, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 1252 [1933].

auch aus den hier erhaltenen Meßergebnissen eindeutig hervor, daß das Maximum der Leitfähigkeit gleichfalls bei dem Mengenverhältnis von Lithiumphenyl : Benzylamin = 1 : 8 bis 1 : 10 liegt.

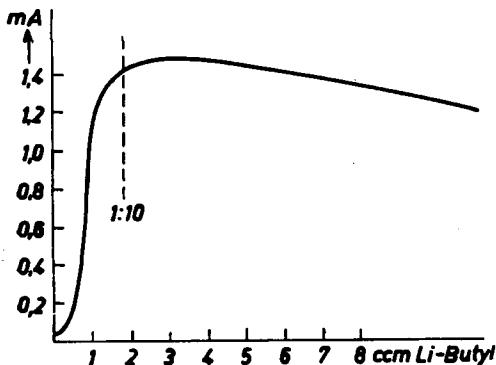


Abbildung. 5. Leitfähigkeitskurve einer äther. Lösung der Benzylamin-Lithium-butyl-Verb.

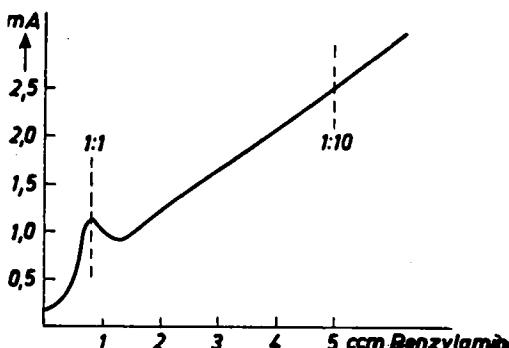


Abbildung. 6. Leitfähigkeitskurve einer äther. Lösung der Benzylamin-Lithium-butyl-Verb.

Alle beschriebenen Reaktionen, sowohl der roten Lösung als auch der zugehörigen krystallisierten Verbindung, lassen bisher keine sicheren Rückschlüsse auf die Konstitution beider Verbindungen zu. Es kann infolgedessen beim derzeitigen Stand der Untersuchungen nur gesagt werden, daß entsprechend den erhaltenen Analysenzahlen die krystallinische Verbindung in ihrer Zusammensetzung etwa einer Molekülverbindung zwischen Lithium-Benzylamin und Lithiumamid entspricht. Als Ursache der roten Farbe möchten wir zunächst die Lösung des Lithium-Benzylamins in Benzylamin ansehen. Daß es sich hierbei um die Entstehung einer komplexen Verbindung handeln muß, geht hervor aus den beschriebenen physikalischen Messungen, aus denen ein Verhältnis zwischen Lithium und Benzylamin wie 1:8 bis 1:10 abzuleiten ist. In der äußeren Erscheinungsform drängt sich hier eine Parallele auf zu dem Vorgang der Lösung von metallischem Natrium in flüssigem Ammoniak, ohne daß deswegen natürlich der Reaktionsmechanismus der gleiche oder auch nur ein verwandter zu sein braucht.

Konzentrationsbestimmungen lithiumorganischer Verbindungen.

Die Konzentrationsbestimmung lithiumorganischer Lösungen durch Säuretitration hat bekanntlich den Nachteil, daß das gesamte vorhandene Alkali, auch das nicht metallorganisch gebundene, mit erfaßt wird, so daß die erhaltenen Werte fast immer zu hoch liegen. K. Ziegler⁹⁾ hat hier eine vollkommen neue Methode geschaffen, bei welcher Quecksilberdibenzyl und Butylbromid zu einer solchen Lösung gegeben werden und das nach erfolgter Umsetzung noch vorhandene Alkali mit Säure titriert wird. Subtraktion dieses Alkalis vom Gesamtalkali der Lösung, welches ebenfalls durch Säuretitration ermittelt wird, ergibt das metallorganisch gebundene.

Die im vorstehenden beschriebenen intensiven Färbungen einiger Amine, die auch mit sehr verdünnten lithiumorganischen Verbindungen entstehen, können nun ebenfalls zur Bestimmung des organisch gebundenen Lithiums

⁹⁾ A. 478, 1 [1929].

herangezogen werden. Die Ausführung einer solchen Bestimmung gestaltet sich höchst einfach. Man gibt zu der zu prüfenden Lösung das betreffende Amin und titriert die entstehende farbige Lösung mit einer ungefähr normalen Lösung von Alkohol in Äther bis zum Verschwinden der Färbung. Als Indicator haben sich bis jetzt von den untersuchten Aminen das Benzylamin sowie das *p*-Toluidin als besonders geeignet erwiesen. Die Rotfärbung der Benzylaminlösung geht zwei Tropfen vor dem eigentlichen Umschlagspunkt in eine gelbe Färbung über, die dann vollkommen verschwindet. Das *p*-Toluidin hingegen färbt sich erst allmählich während des Titrierens tief-violett und springt dann plötzlich am Umschlagspunkt in eine kanariengelbe Färbung um, die auch bei weiterem Alkoholzusatz erhalten bleibt.

Der Titer der Alkohollösung wird mit frisch bereiteter Lithiumphenyllösung eingestellt, die höchstens Spuren alkalischer Beimengungen enthält.

Beispiel: 5 ccm Lithiumphenyl verbr. 5.95 ccm *n*-Salzsäure. 5 ccm Lithiumphenyl verbr. 5.3 ccm Alkohollösung. Also ist die verwandte Alkohollösung 1.12-*n*. Es soll nun der Gehalt einer Lithiumbutyllösung in Benzol bestimmt werden (bei der üblichen Darstellungsweise treten durch Nebenreaktionen bedeutende Mengen alkalischer Verunreinigungen auf, wie aus dem Titrationsergebnis sichtbar wird).

5 ccm Lithiumbutyl verbr. 2.8 ccm *n*-Salzsäure. 5 ccm Lithiumbutyl verbr. 2.3 ccm 1.12-*n*. Alkohol. Daraus berechnet sich ein Gehalt an organisch gebundenem Lithium von 92%. Die Normalität dieser Lösung ist demnach 0.515-*n*.

K. Ziegler⁶⁾ hat gezeigt, daß Benzophenon mit Lithiumphenyl schnell und quantitativ reagiert. Das dabei entstehende Triphenylcarbinol läßt sich leicht von Nebenprodukten sowie von unverbrauchtem Benzophenon abtrennen. Somit ergibt sich eine Möglichkeit, die vorhanden gewesene Lithiumphenylmenge zu bestimmen.

Zur Prüfung der Genauigkeit bzw. der weiteren Anwendbarkeit der neuen Titrationsmethode sollte diese mit der Benzophenonmethode verglichen werden. Zunächst wurde eine frisch bereitete Lithiumphenyllösung untersucht. Die Titration mit Salzsäure sowie mit Alkohol ergab die gleichen Werte; mit Benzophenon wurden 92—93% Triphenylcarbinol erhalten. Danach wurde die gleiche Lithiumphenyllösung mit einer theoretisch zu geringen Menge Benzophenon umgesetzt und der Rest mit Alkohol titriert. Auch hierbei waren die Titrationsergebnisse nur von Fehlern behaftet, die stets geringer als 3% gegenüber den berechneten Werten waren. (Ausb. an Triphenylcarbinol bezogen auf die angewandte Benzophenonmenge wie zuvor 92%).

Schließlich wurde noch eine Lithiumphenyllösung, die längere Zeit an der Luft gestanden hatte, auf ihren Gehalt an organisch gebundenem Lithium untersucht. Gegen Salzsäure war diese Lösung 0.75-*n*, gegen Alkohol 0.38-*n*, d. h. etwa die Hälfte des Lithiums lag noch organisch gebunden vor. Die Überprüfung dieses Wertes durch die Benzophenonmethode ergab eine Ausbeute von 90% Triphenylcarbinol, dessen theoretische Menge aus den Werten der Alkoholtitration berechnet worden war. Es ergab sich somit eine gute Übereinstimmung.

Das beschriebene neue Titrationsverfahren hat, wie ersichtlich, den Vorzug großer Einfachheit, vermeidet dabei aber die Fehler, wie sie z. B. bei der Salzsäuretitration auftreten. Bevor jedoch ein abschließendes Werturteil gegenüber den bereits bekannten Methoden abgegeben werden kann, ist es natürlich notwendig, an einer großen Zahl von Vergleichsbeispielen Anwendungsbereich und Genauigkeit des neuen Verfahrens festzustellen. Es ist nach bisherigen Versuchen für Natrium und Kalium ebenso brauchbar wie für Lithium, aber nicht für magnesiumorganische Verbindungen.

Wir würden es begrüßen, wenn auch von anderer Seite Untersuchungen über die Brauchbarkeit der beschriebenen neuen Titrationsmethode ange stellt werden könnten.