

Fraktion	ccm	mg Alkaloid	R_{as}	
1—4	250	—	—	—
5—14	500	weniger als 50 mg	1.98	—
15—25	600	1500	1.71	—
26	200	—	1.71	1.36
27	500	—	—	1.36

Solasodin-glucosid: Die Fraktionen 5–14 wurden mit den Fraktionen 2 und 3 von Säule 1 vereinigt (1.1 g) und aus Methanol unter Zusatz von konz. Ammoniak umkristallisiert. Schmp. 255–256° (Zers., evak. Röhrchen); $[\alpha]_D^{25}$: –91° (in Methanol, $c = 0.62$).

Zur Analyse wurde 2 Stdn. bei 100°/0.001 Torr getrocknet.

$C_{23}H_{33}O_7N \cdot 1.5H_2O$ (602.8) Ber. C 65.75 H 9.36 Gef. C 66.04 H 9.14

Bei der Probehydrolyse von 20 mg mit 2 ccm n H_2SO_4 wurde nur Glucose gefunden.

Solasodin-rhamnoglucosid: Die Fraktionen 15–25 von Säule 2 enthielten 1.5 g Solasodin-rhamnoglucosid. Nach Umkristallisieren aus Methanol-Wasser lag der Schmp. bei 240–245° (Zers.) nach Sintern ab 190° (evak. Röhrchen). $[\alpha]_D^{25}$: –100° (in Methanol, $c = 0.53$).

Zur Analyse wurde 2 Stdn. bei 100°/1 Torr getrocknet.

$C_{28}H_{43}O_{11}N \cdot 1.5H_2O$ (748.9) Ber. C 62.54 H 8.88 Gef. C 62.37 H 8.83

Nach Hydrolyse einer Probe wurden papierchromatographisch Glucose und Rhamnose gefunden.

Perjodat-Oxydation: 38 mg Rhamnoglucosid wurden mit 6 ccm n_{10} $NaJO_4$ in 4 ccm n_{10} Essigsäure oxydiert. Nach der anschließenden Hydrolyse wurden papierchromatographisch Spuren Glucose gefunden.

46. Georg Wittig, Renate Ludwig und Rudi Polster: Zur Komplexstabilisierung von Phenyl-natrium in Äther

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 24. Dezember 1954)

Eine ätherische Lösung von Phenyl-natrium und Phenyl-lithium im Mol.-Verhältnis 1:1 ist bemerkenswert beständig und stabilisiert zugleich überschüssiges ätherunlösliches Phenyl-natrium. Die präparative Bedeutung dieser Befunde zeichnet sich in der gegenüber Phenyl-lithium ungleich größeren Reaktionsfähigkeit der Komplexe ab.

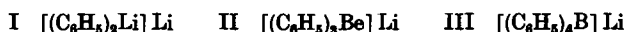
Wie Mol.-Gewichtsbestimmungen von Phenyl-lithium in siedendem Äther¹⁾ zeigten, ist die metallorganische Verbindung über einen größeren Konzentrationsbereich angenähert dimer²⁾. Ihr Salzcharakter, auf den die Unlöslichkeit in unpolaren Solvenzien wie Benzol und der relativ hohe Schmelzpunkt unter Zersetzung hinweisen, legt es nahe, die Dimerisation im Sinne einer Autokomplexbildung (I) zu formulieren, wonach das eine Lithiumatom als Koordinationszentrum fungiert und das andere dem negativ aufgeladenen Komplexion kationisch zugeordnet wird. Das Ergebnis der Mol.-Gewichts-

¹⁾ G. Wittig, F. J. Meyer u. G. Lange, Liebigs Ann. Chem. 571, 184 [1951].

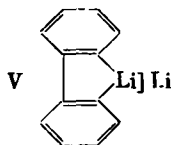
²⁾ Vergl. F. Hein u. H. Schramm, Z. physik. Chem. 151, 234 [1930].

bestimmung fordert gleichzeitig, daß das Lithiumkation – offenbar durch Ionen-Dipol-Kräfte – in die Komplexhülle hineingezogen wird, wie es H. v. Halban und B. Szigeti³⁾ bei substituierten Ammoniumpikraten in Lösungsmitteln kleinerer Dielektrizitätskonstanten nachgewiesen haben. Das gleiche ist auf Grund der Mol.-Gewichtsbestimmungen¹⁾ beim Lithium-triphenyloberyllat (II) und Lithium-tetraphenyloborat (III) anzunehmen, dessen Lithiumkation erst unter dem solvatisierenden Einfluß des Wassers frei beweglich wird.

Danach bildet das assoziierte Phenyl-lithium das Anfangsglied der folgenden Komplexreihe:



mit steigender Zähligkeit der Zentralatome Lithium, Beryllium und Bor und mit zunehmender Komplexstabilität. Sinngemäß wäre das von uns präparierte *o,o'*-Dilithium-diphenyl⁴⁾ cyclisch mit einem Lithium als Heteroatom (V) zu formulieren.



Wenn nun den Lithiumatomen im dimeren Phenyl-lithium verschiedenartige Funktionen zufallen, dann sollte es möglich sein, das Lithiumkation durch das Natriumkation zu ersetzen, ohne daß der Komplexcharakter aufgehoben wird. Daß diese Überlegung richtig ist, beweist die Addierbarkeit von Phenyl-natrium an Phenyl-lithium zu dem Komplex IV, der in Äther schwerer löslich als das dimere Phenyl-lithium ist und beim Umlösen daraus in farblosen durchsichtigen Kristallen anfällt. Die Analyse der Kristalle zeigt, daß der Komplex Lithium und Natrium angenähert im Atomverhältnis 1:1 und außerdem 1 Mol. Äther enthält.

Zur Herstellung von IV wurde aus Diphenyl-quecksilber und metallischem Lithium eine ätherische Lösung von Phenyl-lithium bereitet und diese mit der äquivalenten Menge Diphenyl-quecksilber und mit überschüssigem Natrium geschüttelt. Innerhalb von wenigen Minuten ging dabei die quecksilber-organische Verbindung in Lösung, wobei der Natriumdraht nach vorübergehender Schwärzung zerfiel und gleichzeitig die Kristalle des Komplexsalzes IV ausfielen.

Man kann nun den auskristallisierten Komplex nachträglich in der hinreichenden Menge Äther lösen, im Doppelschlenkrohr umkristallisieren und die Lösung, wie beim Phenyl-lithium üblich, in eine Vorratsbürette überführen, ohne daß sie zersetzt wird. Denn bei der nachfolgenden Umsetzung mit Benzophenon erhält man Tritanol in Ausbeuten um 90% d.Th., und erst

³⁾ Helv. chim. Acta 20, 746 [1937].

⁴⁾ G. Wittig u. W. Herwig, Chem. Ber. 87, 1511 [1954].

nach mehrtägigem Aufbewahren der Lösung machen sich Zersetzungsercheinungen bemerkbar, wie das Absinken der Tritanol-Ausbeuten anzeigt. Im Kontrollversuch wurde aus Diphenyl-quecksilber und Natrium Phenyl-natrium bereitet, das – wie zu erwarten – den Äther unter Äthylen-Entwicklung rasch zersetzte; nach 30 Min. lieferte die entstandene Suspension nur noch 6 % Tritanol, und nach 3 Tagen reagierte sie nicht mehr mit Benzophenon.

Aus diesen Befunden folgt, daß Phenyl-natrium in Äther konserviert werden kann, wenn es mit Phenyl-lithium zum Komplex IV vereinigt wird. Von präparativem Interesse ist nun, daß die Lösung des metallorganischen Adduktes wesentlich reaktionsfähiger als Phenyl-lithium ist. Während dieses mit Butyljodid bei 22° erst nach 9 Std. zur Hälfte umgesetzt war, reagierte die Phenyl-natrium-Komponente von IV sofort – aber nur diese, wie die nachfolgende Titration des Hydrolysates bewies. Triphenylmethan in Äther ging in einigen Minuten in das dunkelrote Trityl-natrium über, während Phenyl-lithium den Kohlenwasserstoff erst im Laufe von 24 Std. durchmetallierte.

Wir fragten uns nun, ob die Komplexstabilisierung des Phenyl-natriums bei Anwesenheit von Phenyl-lithium bei dem Mol.-Verhältnis 1:1 haltmacht, oder ob sich weitere Molekeln der natrium-organischen Komponente anlagern lassen. Als man aus Diphenyl-quecksilber und Lithium gewonnenes Phenyl-lithium mit der entsprechenden Menge Diphenyl-quecksilber und überschüssigem Natrium in Äther schüttelte, machte man die überraschende Beobachtung, daß auch bei einem Angebot von 2,3,4 und 6 Moll. Phenyl-natrium auf 1 Mol. Phenyl-lithium, ja sogar bei dem Mol.-Verhältnis 12:1 und 24:1 ein zunehmend dichter werdender Kristallbrei entstand, der den Äther nicht angriff. Hiermit übereinstimmend lieferte die nachfolgende Umsetzung mit Benzophenon stets gute Tritanol-Ausbeuten, die sich um 90 % d. Th. bewegten.

Da es unwahrscheinlich ist, daß sich hierbei Phenyl-lithium-natrium-Komplexe mit so hohen Koordinationszahlen ausbilden, liegt zur Erklärung der Indifferenz der Reaktionsmischung die Annahme nahe, daß der ätherlösliche Komplex IV mit seinen latenten Natriumionen auf das zusätzlich entstehende Phenyl-natrium eine „aussalzende“ Wirkung ausübt, und daß dadurch die über dessen Lösung mögliche Ätherzersetzung hintangehalten wird. Hierfür spricht die Beobachtung, daß die Lösung auch bei einem Überangebot von Phenyl-natrium die lithium- und natrium-organische Komponente stets im Mol.-Verhältnis 1:1 enthält. Damit wird nun auch verständlich, daß bei der Phenyl-natrium-Bildung eine merkliche Gasentwicklung zu beobachten ist, solange die metallorganische Lösung noch klar ist, und daß sie in dem Augenblick aufhört, wenn das Phenyl-natrium aus der übersättigten Lösung als farbloses Kristallpulver ausfällt.

Da man mit derartigen in Äther beständigen Suspensionen wie mit einer Phenyl-lithium-Lösung operieren kann, wurden Untersuchungen in Gang gebracht, die das spezifische Verhalten des Phenyl-natriums unter diesen Bedingungen abklären sollen.

Das Resultat, daß in Gegenwart von Phenyl-lithium das Phenyl-natrium auch bei großem Überschuß in Äther zu handhaben ist, führte zu einem vereinfachten Verfahren zur Herstellung seiner Suspensionen. Aus metallischem Lithium und Natrium im Atomverhältnis 1:10 wurde eine Legierung hergestellt, die außerhalb der sehr großen Mischungslücke der flüssigen Metalle liegt. Bei weiteren Versuchen setzte man das Natrium, das rund 3 % Lithium enthielt, in Drahtform mit Diphenyl-quecksilber um, wobei ebenfalls die gewünschte metallorganische Suspension in Äther zu gewinnen war. Dagegen sind weitere Versuche, mit dieser Legierung die Halogenbenzole in die zu erwartenden Komplexverbindungen und Suspensionen umzuwandeln, bislang gescheitert, da das noch vorhandene Halogenbenzol zu rasch mit dem sich bildenden Phenyl-natrium reagierte. Doch werden diese zunächst orientierenden Versuche fortgesetzt, zumal aus Chlorbenzol und Natrium bei gleichzeitiger Anwesenheit der äquivalenten Menge an Phenyl-lithium der Komplex IV entstand, wie die nachfolgende Umsetzung zu Tritanol (Ausbeute 61 %) zeigte. Schließlich sei erwähnt, daß das in üblicher Weise⁵⁾ aus Chlorbenzol und Natrium in Benzol bereitete Phenyl-natrium nach der Vereinigung mit der äquivalenten Menge an ätherischem Phenyl-lithium mit Benzophenon das Tritanol in einer Ausbeute von 65 % d. Th. lieferte.

Ob auch andere natrium-organische Verbindungen wie Methyl-natrium oder Butyl-natrium der Komplexstabilisierung in Äther zugänglich sind, sollen weitere Untersuchungen nach dieser Richtung hin klären.

Beschreibung der Versuche

Verhalten des Phenyl-natriums in Äther

In eine Suspension von 1.8 g (5 mMol) Diphenyl-quecksilber vom Schmp. 124.5 bis 125° in 15 cm absol. Äther wurden 2.3 g Natriumdraht eingepreßt, der sich im Äther sofort schwarz färbte. Nachdem man das Schlenk-Rohr bei -70° evakuiert abgeschmolzen hatte, schüttelte man die Mischung, wobei das Diphenyl-quecksilber innerhalb von 5 Min. in Lösung ging, eine lebhaft Gasentwicklung zu beobachten war und das Metall wieder blank wurde. Nach 30 Min. wurde die Mischung, die einen grauweißen Niederschlag (Natriumäthylat) enthielt, vom überschüss. Natrium in ein anderes Schlenk-Rohr abdekantiert, in dem sich eine Lösung von 1.8 g (10 mMol) Benzophenon in absol. Äther befand. Bei der Vereinigung beobachtete man eine blaue Färbung, die von der Metallketyl-Bildung durch mitgerissene Natriumpartikelchen herrührte, aber keine Erwärmung.

Nach dem Zersetzen mit Wasser befreite man die Ätherschicht vom Lösungsmittel und destillierte das unumgesetzte Benzophenon i. Vak. ab (Ausb. 88 % d. Th.). Der Rückstand lieferte nach dem Umkristallisieren aus Kohlenstofftetrachlorid 6 % d. Th. an Tritanol vom Schmp. 155–158° (Mischprobe). Die Titration der wäßr. Phase mit Salzsäure zeigte an, daß sie 89 % Alkali enthielt, bez. auf das bei der Einwirkung von Natrium auf Diphenyl-quecksilber theoretisch zu erwartende Phenyl-natrium.

Ein analog in 15 cm absol. Diäthyläther durchgeführter Ansatz lieferte nach dreitägigem Schütteln und nach darauffolgender Umsetzung mit Benzophenon 10 % d. Th. an Tritanol vom Schmp. 156–159°.

⁵⁾ M. Bockmühl u. G. Ehrhart, Dtsch. Reichs-Pat. 633083 (1931); C. 1933 II, 2194.

Phenyl-natrium-Phenyl-lithium im Mol.-Verhältnis 1:1

In dem einen Schenkel eines Doppelschlenkrohres mit Fritte vereinigte man eine Suspension von 1.8 g (5 mMol) Diphenyl-quecksilber in 90 ccm absol. Äther, der über Benzophenon-natrium gereinigt und frisch in den Schenkel eindestilliert war, mit 10 ccm einer 1 *n* Phenyl-lithium-Lösung (10 mMol). Diese aus einer Vorratsbürette entnommene Lösung war aus Diphenyl-quecksilber und Lithiumschnitzeln unter Zusatz von Glassplittern in absol. Äther bereitet⁶⁾. Nach Einpressen von 2 g Natriumdraht und nach Zusatz einiger Glassplitter wurde das Doppelschlenkrohr bei -70° evakuiert und abgeschmolzen (alle Operationen unter Stickstoff). Beim Schütteln wurde der zunächst mit einer schwarzen Schicht bedeckte Natriumdraht wieder blank, das Diphenyl-quecksilber ging in einigen Minuten in Lösung und bald darauf fiel in geringen Mengen ein kristalliner weißer Niederschlag aus, der mit grauem Metallpulver durchsetzt war. Nach 3 stdg. Schütteln wurde die entstandene Phenyl-natrium-Phenyl-lithium-Lösung durch die Fritte in den anderen Schenkel filtriert und durch starkes Kühlen des ersten Schenkels bis auf 20 ccm eingengt. Dabei schieden sich große, durchsichtige und nahezu farblose Kristalle ab. Der überstehende Äther wurde in den anderen Schenkel zurückgegossen und das Kristallisat fünfmal mit je ca. 5 ccm zurückdestilliertem Äther ausgewaschen.

Nach dem Öffnen des Rohres goß man die Mutterlauge in eine Lösung von 3.6 g (20 mMol) Benzophenon in 20 ccm absol. Äther, aus dem sich 2.7 g (10.4 mMol = 52% d.Th.) Tritanol isolieren ließen. Die wäbr. Phase enthielt 12.9 mMol Alkali.

Das im anderen Schenkel verbliebene Kristallisat wurde 1 Stde. lang i. Hochvak. bei Raumtemperatur getrocknet und in eine Ampulle eingewogen. Ausb. an Phenyl-natrium-Phenyl-lithium-Kristallen 0.52 g.

Zur Analyse wurde die Ampulle unter Stickstoff auf einer Fritte zertrümmert und der Inhalt mit absol. Äther in eine Lösung von 1.45 g (8 mMol) Benzophenon in 10 ccm absol. Äther gespült. Auf der Fritte verblieben geringe Mengen wohl an Natriumäthylat. Nach der Hydrolyse gewann man aus der äther. Schicht 0.92 g (3.5 mMol) Tritanol vom Schmp. $155-158^{\circ}$; in der wäbr. Phase wurden 4.1 mMol Alkali titriert.

Alkaligehalt bezogen auf $C_6H_5Na \cdot C_6H_5Li$: 73%

„ „ „ „ $C_6H_5Na \cdot C_6H_5Li \cdot (C_2H_5)_2O$: 102%

Hiernach enthielt der Komplex 1 Mol. Kristalläther, wonach sich die Tritanol-Ausbeute von 3.5 mMol zu 80% d.Th. berechnet.

Um nach der Alkalititration mit Salzsäure das Verteilungsverhältnis zwischen Natrium und Lithium zu bestimmen, wurde die Chlorid-Lösung eingedampft und der Rückstand ausgewogen.

NaCl Ber. 2.05 mMol Gef. 2.2 mMol LiCl Ber. 2.05 mMol Gef. 1.9 mMol

Zu den nachfolgenden Umsetzungen wurden 2.5 mMol Diphenyl-quecksilber in 15 ccm absol. Äther mit 5 ccm 1 *n* Phenyl-lithium-Lösung (5 mMol), die aus Diphenyl-quecksilber und Lithium in Äther bereitet war, und 1 g Natriumdraht unter Zusatz von Glassplittern 3 Stdn. lang im verschlossenen Schlenk-Rohr geschüttelt. Von dem graubeißen Niederschlag und der Amalgamkugel dekantierte man die Lösung des Phenyl-natrium-Phenyl-lithiums in eine Vorratsbürette und verdünnte sie mit 40 ccm absol. Äther.

Hydrolyse: 4 ccm der äther. Lösung verbrauchten nach der Zersetzung mit Wasser 5.15 ccm 0.1 *n* HCl.

Umsetzung mit Butyljodid: 4 ccm der äther. Lösung wurden nach Zugabe von 15 Tropfen *n* Butyljodid 15 Min. sich überlassen und dann mit Wasser zersetzt. Bei der Titration wurden 2.8 ccm 0.1 *n* HCl verbraucht, entsprechend 54% des Gesamtalkalis. Da eine ätherische Phenyl-lithium-Lösung unter den gleichen Bedingungen mit Butyljodid nach 9 Stdn. erst zur Hälfte der angewandten Menge umgesetzt wurde, berechnet sich unter der Annahme, daß in der Lösung des Komplexes nur die Phenyl-natrium-Komponente reagiert hatte, für Phenyl-natrium und Phenyl-lithium das Mol.-Verhältnis 4.6:5.4.

⁶⁾ Vergl. W. Schlenk u. J. Holtz, Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 262 [1917].

Zum Nachweis von dem zu erwartenden Butylbenzol wurden 250 ccm einer 0.1 *n* Phenyl-natrium-Phenyl-lithium-Lösung (je 25 mMol) mit 20 mMol *n* Butyljodid vereinigt, wobei unter leichter Erwärmung ein farbloser Niederschlag ausfiel. Nach 10 Min. zersetzte man die Mischung mit wenig Methanol und Wasser und erhielt bei der fraktionierten Destillation der Ätherphase 9 mMol (45% d.Th.) Butylbenzol vom Sdp. 179–181° ($n_D^{25} = 1.4928$). Auf weitere mögliche Nebenprodukte hin wurde der Ansatz nicht aufgearbeitet.

Umsetzung mit Benzophenon: 4 mMol der komplexen Phenyl-natrium-Phenyl-lithium-Lösung wurden mit 4 mMol Benzophenon in 10 ccm absol. Äther vereinigt. Ausb. an Tritanol vom Schmp. 159–160° 91% d.Theorie. Bei der Wiederholung des gleichen Ansatzes nach 3 Tagen betrug die Tritanol-Ausbeute 69% d.Theorie.

Umsetzung mit Tritan⁷⁾: 25 ccm einer 0.1 *n* Phenyl-natrium-Phenyl-lithium-Lösung, die in einem Doppelschlenkrohr frisch bereitet war, wurden in den anderen Schenkel gegossen, der 5 mMol Tritan vom Schmp. 91.5–92° in 10 ccm absol. Äther enthielt. Die Mischung färbte sich sofort unter schwacher Erwärmung intensiv rot. Nach 20 Min. zersetzte man sie mit festem Kohlendioxyd und schüttelte sie mit Natronlauge aus. Aus der ätherischen Schicht ließen sich 40% des aus Äthanol umkristallisierten Tritans vom Schmp. 89–90° zurückgewinnen. Der alkalische Auszug lieferte Triphenyl-essigsäure, die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 260–264° schmolz; Ausb. 43% d. Theorie.

Phenyl-natrium-Phenyl-lithium in höheren Mol.-Verhältnissen

Analog der oben beschriebenen Arbeitsweise wurden Phenyl-lithium-Lösungen mit den entspr. Mengen an Diphenyl-quecksilber und überschüss. Natrium in Drahtform in absol. Äther geschüttelt. Stets entstand nach Verschwinden der quecksilber-organischen Verbindung zunächst eine klare Lösung, die nur wenig perlte. Diese Gasentwicklung hörte aber auf, wenn sich das Phenyl-natrium unter gleichzeitiger schwacher Erwärmung als undurchsichtiges mikrokristallines Pulver ausschied, das durch beigemengte Metallpartikelchen grauweiß gefärbt war. Obwohl sich diese Vorgänge bei kräftigem Schütteln des Schlenk-Rohres im Laufe von 5 Min. abspielten und wahrscheinlich die Bildung von Phenyl-natrium beendet war, wurden die Ansätze jeweilig 2 Stdn. lang geschüttelt, wobei das zunächst rasch zerfallende Natrium sich zu einer Amalgamkugel zusammenballte. Von dieser wurde die ätherische Lösung zusammen mit dem Niederschlag in ein anderes Schlenk-Rohr dekantiert, in dem sich die ber. Menge Benzophenon in absol. Äther befand. Neben dem zu erwartenden Tritanolat bildeten sich geringe Mengen an Metallketyl, das die Mischung bläulich färbte. Nach der Zersetzung mit Wasser arbeitete man das Reaktionsgut auf Tritanol so auf, daß man die äther. Schicht trocknete, den Äther verjagte und die verbliebenen Kristalle mit Petroläther auszog. Das Ergebnis der Versuche zeigt folgende Tafel:

Diphenyl- quecksilber mMol	Phenyl- lithium mMol	Äther ccm	Mol.-Verhältnis Phenyl-natrium zu Phenyl-lithium	Tritanol	
				Ausbeute %	Schmp.
5	5	16	2:1	75	157–160°
7.5	5	25	3:1	88	157–159.5°
10	5	35	4:1	91	156–159.5°
15	5	50	6:1	93	156–160°
15	2.5	48	12:1	87	158.5–160°
15	1.25	46	24:1	91	154–159°

Das nach der Zersetzung der Ansätze mit Wasser verbliebene metallische Quecksilber wurde in Mengen um 95% d.Th. zurückgewonnen.

⁷⁾ Bearbeitet von Frl. Dipl.-Chem. L. Pohmer.

Zur Beweisführung, daß auch in Gegenwart von überschüss. Phenyl-natrium die äther. Lösung Phenyl-natrium und Phenyl-lithium im Mol.-Verhältnis 1:1 enthielt, wurden die folgenden Versuche durchgeführt.

Mol.-Verhältnis 3:1⁷⁾: In ein Schlenk-Rohr, das 7.5 mMol Diphenyl-quecksilber enthielt, wurde frisch über Benzophenon-natrium gereinigter Äther (rund 100 ccm) eindestilliert, und nach Zugabe von 5 mMol Phenyl-lithium in 5 ccm Äther wurden 3 g Natriumdraht eingepreßt. Nach kurzem Umschütteln entwich aus dem Schlenk-Rohr, das oben mit einer eingeschliffenen Kapsel und am seitlichen Stutzen mit einem Glashahn verschlossen war⁸⁾, beim Öffnen eine größere Menge Gas, die auf die bei größerer Verdünnung hier verzögerte Abscheidung des Phenyl-natriums und auf die dadurch bedingte Ätherzersetzung zurückzuführen ist. Nach etwa 2 stdg. Schütteln dekantierte man die Lösung in eine Vorratsbürette. Sie war, wie sich aus der Titration eines aliquoten mit Wasser zersetzten Teiles ergab, 0.095 normal, bezogen auf den Phenyl-natrium-Phenyl-lithium-Komplex IV.

50 ccm der metallorganischen Lösung (4.75 mMol) wurden mit 5 mMol Benzophenon in 10 ccm absol. Äther vereinigt und lieferten bei der üblichen Aufarbeitung 73% d.Th. an Tritanol vom Schmp. 156–157°. Die relativ niedrige Ausbeute erklärt sich mit der partiellen Zersetzung des Phenyl-natriums im Äther, wobei offenbar zusätzlich vorhandenes Alkoholat den zu hohen Alkaligehalt bedingt.

In einer weiteren Probe wurden 5 ccm der Lösung (0.48 mMol) mit 2 mMol Butyljodid in wenig Äther 10 Min. stehengelassen und hydrolysiert. Die nachfolgende Titration mit 1*N*HCl ergab, daß Phenyl-natrium und Phenyl-lithium im Mol.-Verhältnis 0.11 zu 0.09 vorgelegen hatten.

Die im Schlenk-Rohr verbliebene Suspension von Phenyl-natrium wurde von der Amalgamkugel in ein anderes Rohr mit 10 mMol Benzophenon in wenig Äther abdekantiert. Die Aufarbeitung lieferte 96% d.Th. an Tritanol vom Schmp. 156–157°, bez. auf das eingesetzte Benzophenon.

Mol.-Verhältnis 5:1: In dem einen Schenkel eines Doppelschlenkrohres wurden 12.5 mMol Diphenyl-quecksilber in 50 ccm absol. Äther mit 5 mMol Phenyl-lithium in 5 ccm Äther und 4.6 g Natrium in Reaktion gebracht. Nach 2 stdg. Schütteln filtrierte man die Lösung durch eine G3-Fritte in den anderen Schenkel und setzte dort das Filtrat mit Benzophenon bis zur ausbleibenden Reaktion um. Man erhielt 8.6 mMol Tritanol, entspr. 29% von insgesamt zu erwartenden 30 mMol an Alkalimetall-phenyl. Die wäßr. Phase wurde mit 1*N*HCl titriert, wobei sich ein Alkaligehalt von 9.5 mMol ergab. – Nach dem Eindampfen und Abrauchen der Chloridlösung mit Schwefelsäure wurde das Gemisch von Natrium- und Lithiumsulfat gewogen.

C₆H₅Na Ber. 4.75 mMol Gef. 5.0 mMol C₆H₅Li Ber. 4.75 mMol Gef. 4.5 mMol

Auf den im anderen Schenkel befindlichen Niederschlag destillierte man 20 ccm Äther, wobei keine Zersetzung zu beobachten war. Nach Zusatz einer hinreichenden Menge an Benzophenon erhielt man 1.54 mMol = 52% Tritanol vom Schmp. 156–160°, wieder bezogen auf 30 mMol der Alkalimetall-phenyle. Der Alkaligehalt der wäßr. Phase entsprach 68% d. Theorie.

Weitere Versuche zur Darstellung von Phenyl-natrium-Phenyl-lithium

1. Mit einer Natrium-Lithium-Legierung: In einem Jenaer Glaskolben wurde aus 9.3 g Natrium und 0.28 g Lithium (Grammatomverhältnis 10:1) unter Xylol nach G. Masing und G. Tammann⁹⁾ eine Legierung hergestellt und noch flüssig in ein trockenes Reagenzglas gegossen. Die nach dem Erkalten freigelegte Metallstange bewahrte man unter absol. Benzol auf.

1.8 g (5 mMol) Diphenyl-quecksilber wurden in 10 ccm absol. Äther mit 1 g der in Drahtform eingepreßten Natrium-Lithium-Legierung 2 Stdn. geschüttelt. Die farb-

⁸⁾ G. Wittig in „Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie“ (Verlag Chemie 1943, Berlin) S. 474.

⁹⁾ Z. anorg. Chem. 67, 183 [1910].

lose mit wenig Amalgampulver durchsetzte Suspension dekantierte man von der Metallkugel in eine Lösung von 10 mMol Benzophenon in 10 ccm absol. Äther, wobei eine Blaufärbung von mitentstandener Metallketyl zu beobachten war. Nach der Hydrolyse erhielt man 8.1 mMol (81% d.Th.) an Tritanol vom Schmp. 158–160°. In der wäßr. Phase wurden 8.9 mMol Alkali gefunden.

1 g Legierung wurde in Drahtform mit 1.2 g (2.5 mMol) Tetraphenylblei vom Schmp. 223–224° in 15 ccm absol. Äther 20 Stdn. geschüttelt und die entstandene Suspension⁶⁾ in eine Lösung von 10 mMol Benzophenon in 10 ccm absol. Äther dekantiert. Ausb. an Tritanol vom Schmp. 158–160° 7.3 mMol (73% d.Th.).

2. Aus Chlorbenzol mit Natrium: 10 ccm einer 1 *n* Phenyl-lithium-Lösung (10 mMol) und 10 mMol Chlorbenzol wurden mit 1 g Natriumdraht 3 Stdn. geschüttelt. Die entstandene Suspension wurde mit 20 mMol Benzophenon umgesetzt und auf Tritanol aufgearbeitet. Ausb. 3.2 g vom Schmp. 156–158° (61% d.Th.).

3. Aus Phenyl-natrium in Benzol: 2.25 g (20 mMol) Chlorbenzol in 15 ccm absol. Benzol wurden mit 1.2 g Natriumstaub 25 Stdn. geschüttelt, das überstehende farblose Benzol wurde abdekantiert, der braunschwarze Rückstand mit 6.6 ccm einer äther. Phenyl-lithium-Lösung (6.6 mMol) versetzt und mit 90 ccm absol. Äther verdünnt. Nach 1stdg. Schütteln füllte man die klare, aber dunkelbraun gefärbte Lösung (100 ccm) in eine Vorratsbürette. 8 ccm davon verbrauchten nach der Hydrolyse 15.2 ccm einer 0.1 *n* HCl und weitere 8 ccm nach 10 min. Reaktion mit Butyljodid 9.8 ccm einer 0.1 *n* HCl.

Zu 3.8 mMol Benzophenon in 10 ccm absol. Äther fügte man 20 ccm der 0.19 mol. metallorganischen Lösung (3.8 mMol). Ausb. an Tritanol vom Schmp. 156–158° 2.5 mMol (65% d.Th.).

47. Friedrich Weygand und Rötger Mitgau: Aromatische Aldehyde aus Kohlenwasserstoffen über die Carbonsäure-*N*-methylanilide. Aldehyde aus Carbonsäuren, VI. Mitteil.¹⁾

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 21. Dezember 1954)

Aromatische Kohlenwasserstoffe bzw. Phenoläther werden mit Hilfe von Methyl-phenyl-carbaminsäure-chlorid und Aluminiumchlorid in aromatische Carbonsäure-*N*-methylanilide übergeführt, die unter früher angegebenen Bedingungen^{3,4)} mit LiAlH₄ zu den Aldehyden reduzierbar sind. In Kohlenwasserstoffen mit zwei reaktionsfähigen *p*-Stellungen, wie Diphenyl, Fluoren und Diphenylenoxyd, können zwei Carbonsäure-*N*-methylanilid-Gruppen eingeführt werden. Dialdehyde sind daraus erhältlich. — Die Reduktion der aromatischen Carbonsäure-*N*-methylanilide mit LiAlH₄ im Überschuß führt zu den Oxyethyl-Verbindungen Ar-CH₂OH.

Die Darstellung eines aromatischen *o*-Dialdehyds, des *o*-Phthalaldehyds, durch Reduktion eines Carbonsäure-Derivates mit Lithiumaluminiumhydrid gelang erstmals am *o*-Phthalsäure-bis-dimethylamid²⁾. Später zeigten wir, daß sich Carbonsäure-*N*-methylanilide in vielen Fällen zu Aldehyden in guten Ausbeuten auf die gleiche Weise reduzieren lassen^{3,4)}. Aromatische, aliphati-

¹⁾ V. Mitteil.: F. Weygand u. H. Linden, Z. Naturforsch. 9 b, 682 [1954].

²⁾ F. Weygand u. D. Tietjen, Chem. Ber. 84, 625 [1951].

³⁾ F. Weygand u. G. Eberhardt, Angew. Chem. 64, 458 [1952].

⁴⁾ F. Weygand, G. Eberhardt, H. Linden, F. Schäfer u. I. Eigen, Angew. Chem. 65, 525 [1953].