

in einfachere Molecule stattfindet. Die von Hentschel¹⁾ beobachtete Thatsache, dass die Essigsäure in Benzol gelöst, zu Ergebnissen führt, welche das Doppelmolecul auch im Zustande erheblicher Verdünnung annehmen lassen, kann in der That als ein Beweis gegen die letztere Auffassung gelten, wenn man von einem möglichen Einfluss der Temperatur auf diese Erscheinungen Abstand nimmt, insofern in Hentschel's Versuchen die Daten bezüglich der Essigsäure (Schmelzpunkt 16.7°) bei einer unter 5° gelegenen Temperatur gewonnen wurden, während man diejenigen bezüglich des Wassers (Schmelzpunkt 0°) aus Versuchen abgeleitet hatte, welche mit Mischungen erhalten worden waren, deren Erstarrungspunkt über 10° lag. Es verdient überdies bemerkt zu werden, dass die moleculare Erniedrigung des Wassers, welche man aus der Beobachtung des Erstarrungspunktes von unter 0° erstarrenden Mischungen von Wasser und Essigsäure ableitet, zu dem Moleculargewicht 36 führt. Ich habe auf diese Verhältnisse hingewiesen, nicht weil ich glaubte, dass die Frage für eine ernste Discussion reif sei, sondern um zu zeigen, wie nothwendig es ist, die Veränderungen der Coëfficienten der molecularen Erniedrigung, welche durch Veränderung der Concentration der Lösungen bedingt werden, in weiterem Umfange zu studiren. Auch habe ich bereits eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt über Mischungen von Essigsäure sowohl als Ameisensäure mit Wasser, Phenol und Benzol, wie auch von Benzol und Phenol, und hoffe in Kürze die gewonnenen Ergebnisse mittheilen zu können.

Palermo, im October 1888.

583. F. Krafft und J. Göttig: Ueber einige hochmoleculare Benzolderivate. III.

(Eingegangen am 12. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Von den beiden höchsten augenblicklich bekannten Benzolhomologen, dem Hexadecyl- und Octadecylbenzol, welche der Eine von uns in einer früheren Mittheilung²⁾ kurz beschrieben hat, ist namentlich das erstere in Folge der Zugänglichkeit des Cetyljodids sehr bequem zu erhalten. Wir haben deshalb diesen Kohlenwasserstoff zugleich mit einigen ähnlichen noch etwas näher untersucht.

¹⁾ Zeitschrift f. phys. Chem. II, 308.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2683.

Hexadecylbenzol, $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_5$.

Wie bereits angegeben, schmilzt der Kohlenwasserstoff bei 27° und siedet unter 15 mm bei 230° . In kaltem Alkohol ist das Präparat schwer löslich, leicht dagegen in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Das spezifische Gewicht der geschmolzenen Substanz wurde zu deren weiterer Charakterisirung bestimmt und ergab sich, bezogen auf Wasser von 4° , zu $d_{27} = 0.8567$; $d_{93.2} = 0.8079$. — Das ebenfalls früher schon erwähnte, bei 77.5° schmelzende und unter 16 mm bei 260 — 261° siedende Hexadecylphenol, $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot OH$, geht beim Erhitzen mit Jodäthyl und alkoholischem Kali auf 120° in Hexadecylphenetol, $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$, über. Dieses letztere krystallisirt aus Weingeist in seidenglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 43 — 44° , welche 82.92 pCt. Kohlenstoff und 12.48 pCt. Wasserstoff enthielten, während sich für $C_{24}H_{42}O = 83.24$ pCt. Kohlenstoff 12.14 pCt. Wasserstoff berechnen. Das Hexadecylphenetol lässt sich leicht oxydiren, wenn man es mit Salpetersäure von 1.12 spec. Gew. im Oelbade — zur Vermeidung des sonst so lästigen Stossens — während 12—15 Stunden auf etwa 120° erhitzt. Zur Reinigung wurde das Oxydationsproduct im luftverdünnten Raume übergetrieben; unter ca. 30 mm ging um 200° eine nadlig krystallinisch erstarrende Säure über, welche durch Digestion mit Baryumcarbonat unter Wasser in's Barytsalz umgewandelt und aus diesem nach der Filtration und dem Einengen der Lösung durch Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt wurde. Es resultirte dann nach dem Trocknen sofort bei 195° schmelzende Paraäthoxybenzoëssäure, $p-C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. — Auch das Amido-hexadecylbenzol, $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, vom Schmp. 53 — 53.5° und Siedep. 254 — 255° unter 15 mm wurde noch etwas näher charakterisirt durch Darstellung des Acethexadecylanilids, $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_3O$, vermittelt Acetylchlorid. Dieses Anilid schmilzt bei 104 — 104.5° und destillirt unter 15 mm bei ca. 295° ; seine Analyse ergab 80.00 pCt. Kohlenstoff und 11.59 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{24}H_{41}ON = 80.22$ pCt. Kohlenstoff und 11.42 pCt. Wasserstoff verlangt.

Orthomethylhexadecylbenzol, $o-C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 34 g Orthobromtoluol, 48 g Cetyljodid und 10 g Natrium zusammengebracht. Die dünnen Scheiben des Metalls überzogen sich bei wenig erhöhter Temperatur mit einer tiefblauen, schweren krystallinischen Kruste und sanken unter; dabei blieb die Reaction jedoch stehen und erst, als im Oelbad auf ca. 140° erhitzt wurde, vollendete sie sich rasch unter Abscheidung von Brom- und Jodnatrium, sowie unter starker Wärmeentbindung, welche ein eingetauchtes Thermometer auf etwa 200° steigen liess. Die Ausbeute war, wohl in Folge der heftigen Endreaction, mangel-

haft, doch konnte ohne besondere Mühe eine hinlängliche Quantität des Kohlenwasserstoffs aus dem nach der früheren Vorschrift verarbeiteten Producte herausrectificirt werden. Aus Aetherweingeist in einer Kältemischung umkrystallisirt, schmolz das Orthomethylhexadecylbenzol bei 8—9° und siedete unter 15 mm bei 238.5—239°. Die Verbrennung gab 87.14 pCt. Kohlenstoff und 12.94 pCt. Wasserstoff; für die Formel $C_{23}H_{40}$ berechnen sich 87.34 pCt. Kohlenstoff und 12.66 pCt. Wasserstoff. Das Präparat verhält sich gegen Lösungsmittel dem Hexadecylbenzol ganz ähnlich. Fest ist es ebenfalls farb-, geruch- und geschmacklos; geschmolzen zeigt es deutliche Fluorescenz. Das spec. Gewicht betrug $d_{9.2} = 0.8676$; $d_{9.9} = 0.8072$.

Metamethylhexadecylbenzol, *m*- $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Dieser Kohlenwasserstoff lässt sich zwar gleichfalls auch nur mit mässiger Ausbeute mittelst der Natriumreaction aus Metabromtoluol und Cetyljodid erhalten, immerhin aber ungleich weit leichter als dieses nach den Angaben verschiedener Beobachter für Metaverbindungen im Beginn der homologen Reihe, namentlich für das Metaxylyl, der Fall ist. Die Reaction vollzieht sich auch hier in deutlich unterscheidbaren Phasen. Die wiederum wie üblich gereinigte Substanz schmolz bei 11—12°, und der Siedepunkt, welcher unter genau denselben Umständen wie für die Orthoverbindung beobachtet wurde, lag für das Metamethylhexadecylbenzol unter 15 mm bei 236.5—237°. Eine Elementarbestimmung führte zu 87.11 pCt. Kohlenstoff und 12.94 pCt. Wasserstoff, während sich für $C_{23}H_{40} = 87.34$ pCt. Kohlenstoff und 12.66 pCt. Wasserstoff berechnen. Das spec. Gewicht der geschmolzenen Substanz war $d_{11} = 0.8617$; $d_{99.3} = 0.8029$. In den äusseren Eigenschaften und dem Verhalten gegen Lösungsmittel glich der Körper seinem Isomeren vollständig.

Paramethylhexadecylbenzol, *p*- $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Bringt man Natrium mit äquivalenten Mengen Parabromtoluol und Cetyljodid zusammen, so bildet sich der vorgenannte Kohlenwasserstoff mit weit grösserer Leichtigkeit, wie seine beiden Isomeren, und dementsprechend ist auch die Ausbeute eine wesentlich bessere, wie in den anderen Fällen. Die früher (l. c.) beim Octadecylbenzol und Hexadecylbenzol für den äusseren Reactionsverlauf gemachten Wahrnehmungen wiederholten sich hier vollständig. Das aus dem geschmolzenen Zustand erstarrte Präparat bildet grosse, concentrisch krystallinische, wawellitähnliche Gebilde, die bei 27.5 g schmelzen, aber bei nicht zu tiefer Temperatur — etwa durch Eintauchen in Wasser — wiedererstart, diesen Schmelzpunkt nicht sofort wieder besitzen, sondern erst nach stärkerer Abkühlung oder dem Zufügen eines normal schmelzenden Krystallpartikelchens. Genau dieselbe Er-

scheinung wurde auch früher beim Hexa- und Octadecylbenzol beobachtet und lässt sich auch bei den übrigen Kohlenwasserstoffen der Gruppe constatiren; es scheinen somit die Benzolhomologen durchweg in zwei physikalisch verschiedenen Modificationen aufzutreten.

Das *p*-Methylhexadecylbenzol siedet unter 15 mm bei 239.5 bis 240°, also ein Merkliches höher wie seine Isomeren. Das spezifische Gewicht ergab sich zu $d_{27.5} = 0.8499$; $d_{99} = 0.8027$. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung führte zu 87.29 pCt. Kohlenstoff und 13.01 pCt. Wasserstoff, statt der für $C_{23}H_{40}$ berechneten 87.34 pCt. Kohlenstoff und 12.66 pCt. Wasserstoff.

Durch Auflösen der Substanz in rauchender Schwefelsäure, Ein-giessen in Eiswasser, Aufnehmen der ausgeschiedenen Sulfosäure in Aether und Zusatz von Kochsalzlösung erhält man das *p*-Methylhexadecylbenzolsulfosaure Natron $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3Na$ in perlmutterglänzenden Blättchen, die successive mit Kochsalzlösung, Wasser, Weingeist und Aether ausgewaschen wurden. Sie enthielten dann 5.37 pCt. Natrium, während sich für $C_{23}H_{39}SO_3Na$ 5.50 pCt. Natrium berechnen. Durch anhaltendes Schmelzen mit etwa dem achtfachen Gewichte Kalihydrat, unter anfänglichem Zusatz von 1—2 Theilen Wasser, bei 250° geht das Salz in *p*-Methylhexadecylphenol $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ über. Letzteres durch Vacuumdestillation und Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt schmolz gegen 62° und siedete unter 15 mm bei 267—268°; seine Analyse führte zu 83.30 pCt. Kohlenstoff und 12.48 pCt. Wasserstoff, während die Rechnung für $C_{23}H_{40}O = 83.13$ pCt. Kohlenstoff und 12.05 pCt. Wasserstoff giebt. Durch Erhitzen mit Jodäthyl und alkoholischem Kali lässt sich das Phenol unschwer in das zugehörige Phenetol umwandeln. Dieses *p*-Methylhexadecylphenetol, $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$, schmilzt bei 26.5 bis 27° (gefunden 3.43 pCt. Kohlenstoff und 12.56 pCt. Wasserstoff; berechnet 83.33 pCt. Kohlenstoff und 12.22 pCt. Wasserstoff).

Man kann das *p*-Methylhexadecylbenzol leicht nitriren, indem man die eben geschmolzene Substanz in mässig gekühlte rauchende Salpetersäure eintropfen lässt. Es resultirt dann ein unscharf um 40° schmelzendes Mononitroproduct, das ohne Weiteres mit Zinnchlorür reducirt ein bei ca. 54° schmelzendes Amido-*p*-methylhexadecylbenzol, $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$, liefert. Dieser Körper destillirte unter 15 mm scharf bei 264—265°, erstarrte zu einer langstrahlig krystallinischen Masse und enthielt 83.16 pCt. Kohlenstoff und 12.34 pCt. Wasserstoff (berechnet für $C_{23}H_{41}N = 83.38$ pCt. Kohlenstoff und 12.39 pCt. Wasserstoff).

Es wurde schliesslich das *p*-Methylhexadecylbenzol durch etwa achtstündiges Erwärmen im Oelbad (Temperatur dieses letzteren 120—130°) mit dem dreifachen Gewicht Salpetersäure vom specifischen

Gewicht 1.12 oxydirt; hierbei liefert es unter Abspaltung der grösseren Seitenkette glatt *p*-Toluylsäure (Schmelzpunkt 180°), die wie in früheren Fällen sehr leicht zu isoliren war. Aus diesem Versuche mit einem bekannten Ausgangsmaterial folgt, dass auch für die höheren Benzolhomologen die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure leicht ausführbar und in zweifelhaften Fällen zur Aufklärung der Sachlage wohl geeignet ist.

Dimethylhexadecylbenzol, 1, 3, 4- $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot C_{16}H_{33}$.

Erwärmt man Monobrom-*m*-xylol und Cetyljodid mit metallischem Natrium, so entstehen auch hier zunächst schwarzblaue Anlagerungsproducte und erst bei erhöhter Temperatur vollendet sich die Reaction unter Abscheidung von Brom- und Jodnatrium. Der neue Kohlenwasserstoff bildet wie seine Homologen eine farb- und geruchlose grosskrystallinische Masse, die sich aus Aetherweingeist in einer Kältemischung umkrystallisiren lässt. Das Dimethylhexadecylbenzol schmilzt bei 33.5° zu einem bläulich fluorescirenden Liquidum und siedet unter 15 mm bei 249.5—250°. Die Verbrennung gab 87.21 pCt. Kohlenstoff und 12.95 pCt. Wasserstoff; die Formel $C_{24}H_{42}$ verlangt 87.27 pCt. Kohlenstoff und 12.73 pCt. Wasserstoff. Das specifische Gewicht des verflüssigten Hydrocarburs war $d_{33.5} = 0.8495$; $d_{99.4} = 0.8062$.

Trimethylhexadecylbenzol, 1, 3, 5, 6- $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot C_{16}H_{33}$.

Die Einwirkung des Natriums auf eine Mischung äquivalenter Mengen von Monobrommesitylen und Cetyljodid vollzieht sich beim Erwärmen ganz wie in den übrigen Fällen und liefert das Hexadecylmesitylen $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot C_{16}H_{33}$. Die sichere Bestimmung des Schmelzpunktes war hier, vielleicht wegen des Auftretens physikalisch verschiedener Modificationen nicht ganz leicht; die stabilere scheint bei ca. 40° zu schmelzen. Unter 15 mm ging der Körper vollständig bei 258—258.5 pCt. über. Die Elementaranalyse führte zu 86.94 pCt. Kohlenstoff und 13.02 pCt. Wasserstoff, in Uebereinstimmung mit der Theorie, welche für $C_{25}H_{44} = 87.21$ pCt. Kohlenstoff und 12.79 pCt. Wasserstoff verlangt. Für das specifische Gewicht wurde gefunden: $d_{40} = 0.8452$; $d_{99.2} = 0.8065$. In allen äusseren Eigenschaften gleicht auch dieser Kohlenwasserstoff seinen vorgenannten Homologen so vollständig, dass den dort gemachten Angaben nicht wesentlich Neues beizufügen ist.

Durch die vorliegenden Versuche, die von einem Abschluss natürlich weit entfernt sind, wird zunächst wiederholt bestätigt, dass die Natriumreaction bis zu einer noch zu ermittelnden Grenze um so glatter verläuft, je grösser das angewandte Alkyljodid ist. Man er-

sieht ferner, wenn man die von den verschiedensten Seiten vorliegenden Angaben hierüber in Betracht zieht, dass die Einführung eines Alkoholradicals ins Benzol auf diesem Wege stets mit Leichtigkeit gelingt; ebenso noch die Einführung eines zweiten Radicals, so lange es sich um Darstellung eines Kohlenwasserstoffs der Parareihe handelt. Die Methode lässt dagegen für Glieder der Meta- und Orthoreihe in Bezug auf Ausbeute und Leichtigkeit der Reinigung Manches zu wünschen übrig, lauten doch die Ergebnisse einzelner Autoren besonders beim Arbeiten im Anfang der homologen Reihe mitunter sogar völlig negativ. Es schliesst sich dieser allgemeine Sachverhalt in der aromatischen Reihe an die Beobachtungen des einen von uns über Paraffinsynthesen¹⁾ an, wonach die Einwirkung von Natrium auf normalprimäre Alkyljodide, wenn diese leicht zugänglich sind, vorläufig als beste synthetische Methode für Reindarstellung der höheren Normalparaffine zu empfehlen ist; während metallisches Natrium auf die secundären Alkyljodide ungleich schwieriger als auf die primären einwirkt.

Nach alledem übt, wie man ja gelegentlich schon erkannt hat, die Bindungsweise der Halogenatome im Molekül einen wesentlichen Einfluss auf den Verlauf der Natriumreaction aus. Aber auch unter aller thunlichen Beachtung dieses Punktes ergibt der Ueberblick über die sehr ausgedehnte einschlägige Litteratur, dass kaum eine andere unter den wichtigeren Reactionen der organischen Chemie der praktischen Ausführung so eigenthümliche und so wechselnde Schwierigkeiten entgegengestellt hat, wie die Natriumreaction. Aus der einfachen Umsetzungsgleichung, wie sie in Abhandlungen und Lehrbüchern zur Verdeutlichung dieser Synthese üblich ist, erklären sich jene Schwierigkeiten auch unter Berücksichtigung der verschiedenartigen Bindung der Halogenatome nicht in allseitig befriedigender Weise.

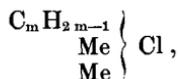
Wenn man Gelegenheit gehabt hat, die Reaction in mehreren Fällen, sowohl in solchen von glattem und stetigem Verlauf, wie auch in anderen, zu beobachten, so wird man nicht umhin können, den in reichlichster Menge und mit so auffallender Färbung stets auftretenden blauen Zwischenproducten eine wesentliche Bedeutung für den Process beizulegen. Diese Körper sind von der Mehrzahl der Beobachter wahrgenommen worden.

Zuerst wurden sie von Bouis²⁾ in einem allerdings für die Synthese wenig geeigneten Falle bemerkt, beim Zusammenbringen von Natrium mit secundärem Caprylchlorid $C_8H_{17}Cl$. Bouis fasst die

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2223.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 92, 398; Compt. rend. XXXIX, 288 (1854).

gefärbten Substanzen auf als metallhaltige Verbindungen von der Formel:



eine Ansicht, die er jedoch nicht hinlänglich stützt und gegen die, soweit es das Radical anbelangt, sich mehrfache Bedenken geltend machen lassen.

Wurtz¹⁾ beschreibt in seiner bekannten Abhandlung: »Ueber eine neue Classe organischer Radicale« den Reactionsverlauf bei Darstellung dieser von ihm zuerst richtig formulirten »Radicale« in einlässlicher Weise. Er beobachtete, dass die Einwirkung beispielsweise von Natrium auf Jodbutyl schon in der Kälte unter Wärmeentwicklung beginnt, wobei das Natrium sich aufbläht und allmählich mit einer blauen Schicht überzieht »unter Bildung einer von den eigenthümlichen Verbindungen, die durch Bouis entdeckt wurden.« Sobald diese Wirkung hervorgebracht ist, wird die Umsetzung in der Regel eine träge und es ist nothwendig, sie durch äussere Wärmezufuhr zu unterstützen. Man erhitzt dann bis die blaue Farbe, welche man zu Anfang wahrgenommen hat, vollständig verschwunden ist und der Kolben eine weisse Masse, mit Dibutyl getränktes Jodnatrium, enthält. Genau die gleichen äusseren Wahrnehmungen machte Wurtz bei seinen übrigen Synthesen.

Ganz entsprechend waren auch die Beobachtungen Fittig's, als er mit Hülfe derselben Reaction eine der experimentellen Grundlagen zu den heutigen Anschauungen über die aromatischen Verbindungen lieferte. Nach ihm wirkt Natrium ziemlich energisch z. B. auf das Monobrombenzol ein²⁾. Mässigt man die Reaction dadurch, dass man das Monobrombenzol mit einem gleichen Volumenⁿ völlig wasserfreien Aethers mischt und in dieses Gemisch das Natrium in sehr kleinen Stücken einträgt, so belegen sich diese rasch mit einer blauschwarzen Schicht, werden schwerer und sinken zu Boden, während die Flüssigkeit sich so erwärmt, dass der Aether zu sieden beginnt. Nach kurzer Zeit ist die Zersetzung vollendet.

Es sollen hier die Citate nicht vermehrt werden, da zudem alle diese unter sich fast gleichlautenden Bemerkungen bisher nur wenig Beachtung gefunden haben. Was man bei glattem Reactionsverlauf gewöhnlich beobachtet, lässt sich fast stets so schildern, wie dies der eine von uns in einem besonderen Falle³⁾ that: »Natriumscheiben, die man bei gewöhnlicher Temperatur in das Ceyljodid einträgt,

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. (III. série) 44, 275 (1855).

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 121, 363.

³⁾ Diese Berichte XIX, 2219.

überziehen sich nach wenigen Augenblicken mit einer tiefblauen, krystallinischen Schicht, worauf sich dann weisse Krusten von Jodnatrium bilden, um sich beim Umschütteln abzulösen. Dergestalt dauert die Reaction unter sehr beträchtlicher Wärmeentwicklung fort.*

Gelegentlich der oben mitgetheilten Kohlenwasserstoffsynthesen ist es nun gleichfalls auch wiederholt und namentlich in den Fällen mit weniger befriedigendem Endergebniss, von uns sehr deutlich wahrgenommen worden, dass die Bildung der blauen Körper ohne jede bemerkbare Ausscheidung von Bromnatrium, Jodnatrium etc. sich vollzog. Die Reaction blieb dann Stunden und selbst Tage lang hierbei stehen. Wurde jedoch nun im Oelbade auf eine gewisse Temperatur, meistens 130—150°, erwärmt, so trat nun mitunter ganz plötzlich, indem Brom- und Jodnatrium entstanden und eine beträchtliche Wärmeentwicklung erfolgte, der weitere Reactionsverlauf ein; dann in der Regel mit mangelhafter Ausbeute.

Nach alledem ist es nicht möglich, in diesen dunkel gefärbten Substanzen etwas anderes zu erblicken als ganz wesentliche Zwischenproducte der Natriumreaction. Dieses veranlasst dazu, für die letztere eine vorläufige Formulirung aufzustellen, welche an Hand des Versuchs zu bestätigen oder in passender Weise zu modificiren sein wird.

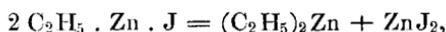
Bekanntlich kann man Kohlenwasserstoffe aus Bromiden und Jodiden nicht nur mit Hülfe von Natrium, sondern auch durch Erhitzen mit Zink erhalten. Es liegt nun nach obigem nahe anzunehmen, dass das Natrium zuvörderst in ganz ähnlicher Weise auf die Bromide oder Jodide einwirke wie das Zink, das heisst, sich einfach zu denselben hinzuaddire. Man hat beispielsweise:



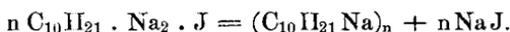
und würde bei entsprechendem Reactionsverlauf schreiben müssen:



Beim Erhitzen findet, wie man weiss, Zersetzung statt im Sinne der Gleichung:



eine analoge Gleichung für das hypothetisch formulirte Natriumproduct würde lauten:



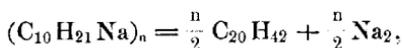
Mit dieser Annahme befindet sich die dunkle Färbung der bei der Natriumreaction stets beobachteten Zwischenproducte durchaus im Einklang. Berthelot erhielt durch Addition von Kalium an das Naphtalin ein schwarzes Pulver, auf dessen mögliche Beziehungen zu den intermediären Körpern der Natriumreaction er selbst, freilich ohne weitere Belege, hinweist¹⁾; desgleichen gelangte Abeljanz durch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 143, 99 (1867).

Addition von Kalium an das Benzol zu einem Additionsproduct, welches er als trockene, blauschwarze, krystallinische Masse beschreibt ¹⁾. Es ist mit ziemlicher Sicherheit voranzusetzen, dass ein Ersatz des Kaliums durch Natrium die Farbe dieser und ähnlicher Substanzen nicht merklich verändert.

Man kennt ferner die leichte Zersetzbarkeit der Natriumalkyle, an welcher deren Reindarstellung bisher gescheitert ist. Ebenso zerfällt übrigens z. B. das Quecksilberäthyl, $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, bei 200° in Quecksilber und Butan, C_4H_{10} , das Quecksilberdioctyl, $\text{Hg}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$, nach Eichler ²⁾ in Quecksilber und Hexadecan, $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, u. s. f.

Dementsprechend würde man als letzte Phase der Natriumreaction einen ähnlichen Zerfall anzunehmen haben, z. B.:



und von der durch die Reaction selbst in Freiheit gesetzten Wärmemenge wird es in den einzelnen Fällen abhängen, ob der Process bis zum Ende verläuft oder in der ersten Phase stehen bleibt. Dass äussere Wärmezufuhr, wenn nothwendig, die Temperatur der Mischung plötzlich sehr steigern kann und dieser Umstand das Versuchsergebniss wesentlich beeinträchtigen muss, wenn man ihn nicht genügend berücksichtigt, wurde bereits hervorgehoben, und erklärt sich nach dem Gesagten ganz leicht.

Mit den bisher beobachteten, zum Theil sehr bekannten That- sachen befindet sich die vorstehende Formulirung der Natriumreaction in ³⁾durchweg befriedigendem Einklang; selbstverständlich geben wir sie aber noch nicht als definitive Lösung des Problems, vielmehr nur als eine bestimmte Fragestellung, die vielleicht im Stande ist, einiges Licht in dieses trotz überaus häufiger Bearbeitung noch recht dunkle Gebiet zu bringen.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

¹⁾ Diese Berichte V, 1027; IX, 10.

²⁾ Diese Berichte XII, 1882.