

3—4 V. Das Hydrazin ist eine ungemein scharf riechende Flüssigkeit, die mit Salzsäuredämpfen dicke Nebel erzeugt; sie siedet zwischen 170° und 175°.

0.0862 g Sbst.: 0.2069 g CO<sub>2</sub>, 0.1008 g H<sub>2</sub>O. — 0.0915 g Sbst.: 17 ccm N (22°, 774 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N.NH<sub>2</sub>. Ber. C 65.52, H 12.57, N 21.89.  
Gef. » 65.46, » 12.99, » 21.44.

### 306. J. W. Brühl: Ueber Alkoholate.

(Eingegangen am 25. April 1904.)

Im Jahre 1891 habe ich mit Heinrich Biltz eine Notiz über Alkoholate veröffentlicht<sup>1)</sup>, in welcher mitgeteilt wurde, dass man diese Körper, frei von Krystallalkohol, erhalten könne, indem man eine Lösung des betreffenden Alkohols in Toluol oder Xylol mit Natrium kocht. Vor einiger Zeit habe ich nun beobachtet, dass sich die auf diesem Wege dargestellten Alkoholate durch eine merkwürdige Reactionsfähigkeit auszeichnen, welche diejenige der nach dem üblichen Verfahren gewonnenen Alkoholate bei weitem übertrifft. Ich habe mich insbesondere mit derartigem Natriummethylat beschäftigt und dabei bisher ganz unbekannte Reactionen dieses Körpers aufgefunden (s. die folgende Mittheilung).

Nach der a. a. O. angegebenen Vorschrift kann man die Alkoholate und namentlich das Methylat nur unter sehr grossem Zeitaufwande herstellen. Um auf diese Weise etwa 10 g Natrium zu verarbeiten, ist tagelanges Kochen erforderlich. Daher hat denn auch dieses Verfahren keine praktische Anwendung gefunden. Die Ursachen dieser so ausserordentlich langsamen Bildungsweise der Alkoholate sind unschwer erkennbar und loc. cit. auch schon angedeutet. Wenn man die Lösung des Alkohols (1 Mol) in Toluol oder Xylol mit Natrium (1 Atom) kocht, so reagirt das Metall in geschmolzenem Zustande, also mit sehr geringer Oberfläche und daher schon aus diesem Grunde sehr langsam. Unter diesen Versuchsbedingungen befindet sich gegenüber der kleinen Oberfläche des Metallregulus der Alkohol immer in bedeutendem Ueberschuss, es wird also zuerst das Krystallalkoholat<sup>2)</sup> gebildet, und dies umso mehr, als die Alkohole selbst bekanntlich associirt sind. Da nun die Benzolkohlenwasserstoffe Mol-

<sup>1)</sup> J. W. Brühl und H. Biltz, diese Berichte **24**, 649 [1891].

<sup>2)</sup> Ich wende diesen Ausdruck anstatt der schleppenden Bezeichnung: »Krystallalkohol enthaltendes Alkoholat« an.

complexe schwer dissociiren, so wird es eines langen Erhitzens bedürfen, um die sehr beständigen Krystallalkoholate zu spalten und in die Alkoholate selbst überzuführen, und es muss dies umso mehr Zeit in Anspruch nehmen, als der flüssige Metallregulus sich mit einer festen Kruste von Alkoholat umkleidet, welches ihn gegen Einwirkungen schützt.

Auf Grund dieser Ueberlegungen habe ich ein Verfahren ausgearbeitet, welches die Alkoholate in der sehr wirksamen Form in kürzester Zeit und in jedem Maassstabe zu bereiten gestattet und hierdurch zu einer praktischen und eleganten Darstellungsmethode geworden ist.

Man verfährt wie folgt: Das Natrium wird zunächst nach der von mir mitgetheilten Vorschrift unter siedendem Xylol verstaubt<sup>1)</sup> und — wenn es sich um grössere Mengen handelt — der Natriumstaub in einen geräumigen Rundkolben übergeführt. Man fügt noch trocknes Xylol hinzu, sodass auf je 1 Atm. (23 g) Natrium etwa  $\frac{1}{4}$  L Flüssigkeit vorhanden ist. Der Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, durch dessen eine Bohrung eine luftdichte Stopfbüchse mit Rührwerk, in der neulich von mir beschriebenen Form<sup>2)</sup>, durch dessen andere Bohrung ein Rückflusskühler mit Natronkalkverschluss und Tropftrichter hindurchgeführt sind.

Man stellt den Kolben in kaltes Wasser, setzt das Rührwerk in lebhaften Gang und lässt die berechnete Menge des Alkohols (1 Mol: 1 Atm. Na), mit etwa dem doppelten Volumen Xylol verdünnt, langsam zutropfen. Nachdem die äusserst heftige Reaction nachgelassen hat, ist auch schon fast alles Natrium verzehrt. Um die letzten Spuren zum Verschwinden zu bringen, wird unter beständigem Rühren noch einige Zeit erwärmt.

Nach Beendigung der Operation, welche nur wenige Stunden in Anspruch nimmt, ist das von Krystallalkohol völlig freie Alkoholat als schneeweisse, flockige Masse in dem Xylol suspendirt. Man kann es erforderlichen Falles, da es am Glase nicht haftet, sehr bequem und restlos in ein anderes Gefäss überführen. Ebenso lässt es sich auch auf der Pumpe filtriren und in Form einer consistenten, mit Xylol imbibirten Paste verwenden.

Gleich gut wie im Schoosse von Xylol kann das Alkoholat auch — nach Decantation des zum Verstauben des Natriums benutzten Xylols — innerhalb von Benzol, Ligroin, Aether oder irgend einem auf Natrium nicht einwirkenden Medium bereitet werden, was unter Umständen erwünscht sein kann.

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte **35**, 3516 [1902].

<sup>2)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte **37**, 923 [1904].

Handelt es sich um die Bereitung kleinerer Mengen von Alkoholat, in bis ca. 1 L fassenden Gefässen, so wird kein Rührwerk benutzt, sondern der mit Rückflusskühler versehene Kolben mittels des von mir angegebenen Schüttelapparates<sup>1)</sup> in Bewegung gehalten.

Das Wesentliche bei dem beschriebenen Verfahren besteht erstens in der Anwendung des Natriums in fester Form und mit enormer Oberfläche, zweitens in der Einhaltung einer Reactionstemperatur, welche den Schmelzpunkt des Natriums (95.6°) nicht erreicht, sodass eben hierdurch die ausgezeichnete Oberflächenwirkung der fein vertheilten, festen Metallpartikel erhalten bleibt, drittens in einer allmählichen Zuführung des Alkohols, sodass bis zuletzt das Metall im Ueberschuss verbleibt und daher nicht erst das Krystallalkoholat, sondern direct das alkoholfreie Alkoholat gebildet wird. Die Anwendung des Metalles in der Gestalt des zarten Natriumstaubes, welcher an sich schon viel reactionskräftiger ist als Band oder Draht, gewährt noch den Vortheil der Benutzung eines Rührwerkes beim Arbeiten im grösseren Maassstabe, wodurch die Umsetzung bedeutend beschleunigt wird.

Man kann auf diesem Wege ebenso gut wie das alkoholfreie Natrium-Methylat auch das -Aethylat, -Amylat, die Alkoholate des Borneols, Menthols u. s. w. darstellen. Mit gleicher Leichtigkeit sind auch die entsprechenden Kaliumalkoholate erhältlich. Alle diese alkoholfreien Alkoholate stellen amorphe, flockige Körper dar. Das Natriumamylat ist merkwürdiger Weise in Benzol löslich. Erst bei längerem Kochen beginnt es zu coaguliren und beim Erkalten geseht es zu einem farblosen Gel.

Aber auch die Krystallalkoholate, wie  $\text{CH}_3\text{ONa} + 2\text{CH}_3.\text{OH}$  etc., können auf diese Weise leicht bereitet werden. Dieselben sind, soweit ich sie bisher in Händen gehabt habe, sämmtlich von krystallinischer Structur, und viel weniger reactionsfähig als die alkoholfreien Alkoholate.

Bei diesen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. G. van Oordt in dankenswerther Weise unterstützt worden.

Die nach dem angegebenen Verfahren dargestellten Pasten der alkoholfreien Alkoholate werden von der Firma E. Merck in Darmstadt in den Handel gebracht.

Heidelberg, April 1904.

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, loc. cit. S. 918.