

Die Analysen dieser Krystalle, die scharf bei 62° schmolzen, beweisen, daß das Monohydrat  $H_2PO_3 \cdot H_2O$  vorliegt.

$H_2PO_3 \cdot H_2O$ . Ber.  $H_2PO_3$ , 81.80.

Gef. » 82.01, 82.10, 81.80.

Bei der vorsichtigen Entwässerung dieses Hydrats bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure entstand ein Sirup, der nicht wieder erstarrte und nach längerer Zeit die Reaktionen der Phosphorsäure und phosphorigen Säure zeigte. Die Bildung des von Joly beschriebenen krystallisierenden Anhydrids konnten wir nicht beobachten.

Um zu ermitteln, ob nun innerhalb des Gebietes, in welchem die freie Unterphosphorsäure beständig ist — bei ca. 70° zersetzt sie sich sehr schnell —, andere Hydrate als das Monohydrat sich bilden, brachten wir eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung dieses Hydrats einerseits bei 0° im Vakuum über Schwefelsäure, andererseits durch Einengen im Kohlensäurestrom bei 40°, 50° und 60° zur Krystallisation. In allen Fällen schied sich aber stets nur das bei 62° schmelzende Monohydrat aus.

Es scheint innerhalb des Gebietes von 0—60° hiernach nur das Monohydrat der Unterphosphorsäure stabil zu sein. Jedenfalls ist die Existenz des von Sängler angegebenen Halbhydrats nicht sicher bewiesen, und es ist, wie wir überzeugt sind, aus der Literatur zu streichen.

Diese Versuche über die Hydrate der Unterphosphorsäure hat schon vor längerer Zeit Hr. Dr. Felix Jacobssohn ausgeführt, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Berlin N., Wissensch.-chem. Laboratorium, 21. Juli 1908.

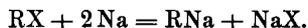
#### 458. Paul Schorigin: Synthesen mittels Natrium und Halogenalkylen.

[Mitt. aus dem Chem. Laboratorium der Kais. Techn. Hochschule zu Moskau.]  
(Eingegangen am 1. Juni 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

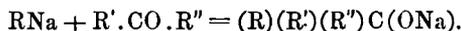
In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, daß bei der Einwirkung von Natrium die Halogenalkyle mit Säureestern und Säurechloriden in derselben Weise wie die komplexen magnesiumorganischen Verbindungen reagieren. Zur Erklärung dieser Tatsache wurde damals die Vermutung ausgesprochen, daß bei diesen Synthesen in erster

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 3111 [1907].

Phase intermediär Natriumalkyl entsteht, welches dann weiter mit den entsprechenden Carbonylverbindungen reagiert:

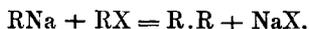


Seitdem habe ich diesen Gedanken weiter verfolgt und die Einwirkung von Natrium und Halogenalkylen auf Ketone untersucht. Es erwies sich, daß auch in diesem Falle die Reaktion in der Weise verläuft, als ob sich Natriumalkyle intermediär bildeten; aus den Reaktionsprodukten lassen sich nämlich die entsprechenden tertiären Alkohole oder deren Anhydratationsprodukte (ungesättigte Kohlenwasserstoffe) isolieren:



Nach dieser Methode habe ich die folgenden Verbindungen dargestellt: 1. Diphenyl-äthyl-carbinol aus Benzophenon, Äthyljodid und Natrium; 2. Diphenyl-isobutyl-äthen aus Benzophenon, Isoamylbromid und Natrium; 3. Phenyl-isoamyl-methyl-carbinol aus Acetophenon, Isoamyljodid (bezw. -bromid) und Natrium.

Allerdings ist zu bemerken, daß diese tertiären Alkohole durchaus nicht die alleinigen Reaktionsprodukte sind; im Gegenteil verlaufen dabei gleichzeitig noch mehrere andere Reaktionen, z. B. die Bildung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen im Sinne der Wurtzschen Synthese; in diesem Falle reagiert also intermediär entstehendes Natriumalkyl mit dem überschüssigen Halogenalkyl:

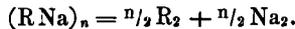


Außerdem wirkt Natrium selbst bekanntlich ziemlich energisch auf Ketone unter Bildung von noch wenig untersuchten Natriumverbindungen ein, welche bei der Zersetzung mit Wasser ein kompliziertes Gemisch verschiedener Produkte geben [darunter befinden sich nach den Versuchen von Beckmann und Paul<sup>1)</sup>: Ketone, Pinakone, Pinakoline und sekundäre Alkohole]. Dementsprechend habe ich bei der Einwirkung von Natrium und Halogenalkylen auf Ketone die Bildung von beträchtlichen Mengen hochsiedender Produkte, die ich übrigens nicht näher untersucht habe, immer beobachtet. Infolge solcher Konkurrenz verschiedener Reaktionen sind die Ausbeuten an tertiären Alkoholen ziemlich klein und schwanken zwischen 5—10% der Theorie.

Was aber die blauen Substanzen, deren Bildung man bei den Synthesen von Fittig und Wurtz stets beobachtet, anbetrifft, so bleibt die Frage über deren Wesen noch immer unentschieden; sie sind aber zweifellos von anorganischer Natur und stellen vielleicht eine blaue

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 266, 1 [1891].

Modifikation von Natriumjodid [wie es zuerst von Wanklyn<sup>1)</sup> und dann von manchem anderen Chemiker angenommen wurde] oder möglicherweise die Salze von Natriumquadrantoxyd dar [Natriumsubchlorid  $\text{Na}_2\text{Cl}$ , ist nach H. Rose und Bunsen graublau gefärbt]. Allerdings erscheint die bekannte Hypothese von Krafft und Göttig<sup>2)</sup> bei näherer Prüfung als unzulässig. Diese Forscher haben bekanntlich angenommen, daß die Reaktionen von Wurtz und Fittig in zwei von einander getrennten Phasen verlaufen: Zuerst sollen sich die blauen Zwischenprodukte bilden, welche Krafft und Göttig als metallorganische Natriumverbindungen betrachten:  $\text{RJ} + 2\text{Na} = \text{RNa}_2\text{J}$ :  $n\text{RNa}_2\text{J} = n\text{NaJ} + (\text{RNa})_n$ . In zweiter Phase sollen sich diese Zwischenprodukte unter Bildung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe zersetzen:



Gegen eine solche Annahme sprechen aber die folgenden Tatsachen: 1. die relative Beständigkeit dieser blauen Substanzen: vor Feuchtigkeitszutritt geschützt, lassen sie sich ohne Veränderung ihrer Farbe sehr lange Zeit aufbewahren, und an der Luft sind sie nicht selbstentzündlich. Dagegen sind die wahren metallorganischen Natriumverbindungen sehr unbeständig, leicht zersetzlich und entflammen in Berührung mit der Luft. 2. Krafft und Göttig erblicken in der blauen Farbe dieser Körper eine Stütze für ihre Hypothese, indem sie auf eine Analogie mit den schwarzen Produkten, welche Berthelot<sup>3)</sup> und Abeljanz<sup>4)</sup> bei der Einwirkung von Kalium auf Kohlenwasserstoffe (Naphthalin und Benzol) erhalten hatten, hinweisen. Dagegen muß man aber anführen, daß z. B. Natriumphenyl nur hellbraun (Acree<sup>5)</sup>) und die Doppelverbindung von Natriumäthyl und Zinkäthyl farblos ist (Wanklyn<sup>6)</sup>). Andererseits sind diese schwarzen Produkte von Berthelot gar nicht und von Abeljanz nur sehr mangelhaft untersucht, und darum erscheint es nicht zulässig, aus ihrer Farbe irgendwelche Schlüsse zu ziehen. 3. Wären die blauen Körper die wahren metallorganischen Natriumverbindungen, in welchen die Natriumatome mit den Kohlenwasserstoffatomen unmittelbar verbunden sind, so müßten sie mit trockner Kohlensäure unter Bildung der entsprechenden Säuren energisch reagieren. In Wirklichkeit haben aber die von mir mit Isobutyl- bzw. Isoamylbromid angestellten Versuche die vollkommene Indifferenz dieser blauen Substanzen gegen Kohlensäure gezeigt; sie entfärben sich nämlich nicht auch bei sehr langem Erhitzen (20—30 Stunden) bis auf 130°

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **108**, 67 [1858].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **21**, 3180 [1888].

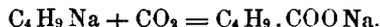
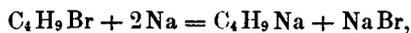
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **143**, 97 [1867].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **9**, 10 [1876].

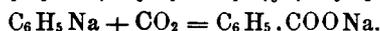
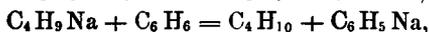
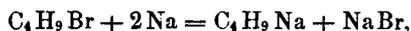
<sup>5)</sup> Chem. Zentralbl. **1903**, II, 195.

<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. **108**, 67 [1858]

in einem trocknen Kohlensäurestrom. Mit Isobutylbromid (in absolut-ätherischer Lösung) habe ich dabei die Bildung von äußerst geringen Mengen Isovaleriansäure beobachtet; diese ist aber augenscheinlich unabhängig von blauen Substanzen durch die Einwirkung von Kohlensäure auf das intermediär entstehende Natriumisobutyl gebildet:



Diese Reaktion ist also gewissermaßen eine Erweiterung der bekannten Kekulé'schen Synthese von aromatischen Carbonsäuren auf die aliphatische Reihe, sie verläuft aber in diesem Falle nur mit äußerst geringen Ausbeuten. Mit Isoamylbromid habe ich ebenfalls bei derselben Versuchsanordnung die Bildung einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure beobachtet; die geringe Quantität der erhaltenen Säure reichte aber für eine genauere Untersuchung nicht aus. Mit Äthyljodid habe ich keine Spur Propionsäure erhalten. Wenn man diese Versuche mit Isobutyl- bzw. Isoamylbromid nicht in einer ätherischen, sondern in einer Benzollösung ausführt, so erhält man in beiden Fällen kleine Mengen von Benzoesäure. Die angestellten Kontrollversuche haben gezeigt, daß bei der Einwirkung von Kohlensäure auf ein Gemisch von Benzol und Natrium keine Spur von Benzoesäure entsteht. Andererseits werde ich in einer folgenden Abhandlung zeigen, daß die Natriumalkyle mit Benzol unter Bildung von Natriumphenyl reagieren; damit wird die Bildung von Benzoesäure bei der Einwirkung von Kohlensäure auf ein Gemisch von Benzol, Natrium und Isobutyl- oder Isoamylbromid erklärt:



### Experimenteller Teil.

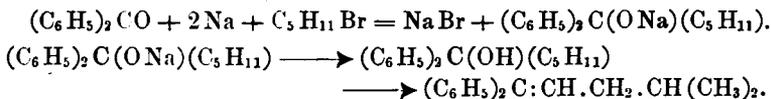
Die Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Isoamylbromid und Benzophenon. Die Einwirkung von Isoamylmagnesiumbromid auf Benzophenon.

Für diesen Versuch nimmt man 20 g Natriumdraht, 50 g Benzophenon, 62 g Isoamylbromid<sup>1)</sup> und 200—250 ccm absoluten Äther und verfährt genau so, wie es von mir<sup>2)</sup> für den Fall der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Isoamylbromid und Benzoesäureäthylester eingehend beschrieben wurde. Aus den Reaktionsprodukten

<sup>1)</sup> Auf 1 Mol. Benzophenon 1.5 Mol. Isoamylbromid und 3 Atome Natrium.

<sup>2)</sup> loc. cit.

gelingt es schließlich durch mehrfach wiederholte fraktionierte Vakuumdestillation eine farblose, konstant siedende Flüssigkeit: 1.1-Diphenyl-4-methyl-penten-1 oder Diphenyl-isobutyläthen zu isolieren; Sdp.<sub>16</sub> 178°. Die Ausbeute betrug ca. 7 g oder ca. 11% der theoretischen, berechnet nach den Gleichungen:



0.2205 g Sbst.: 0.7386 g CO<sub>2</sub>, 0.1656 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 91.46, H 8.54.  
Gef. » 91.36, » 8.60.

Molekulargewichtsbestimmung: 1) 0.1248 g Sbst., 13.45 g Benzol: Gefrierpunktserniedrigung 0.210°; 2) 0.1168 g Sbst., 13.85 g Benzol: Gefrierpunktserniedrigung 0.196°. Gefundenes Molekulargewicht: 1) 221, 2) 221, berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>: 236.

Dichte  $d_4^0 = 0.9907$ ;  $d_4^{25} = 0.9725$ . Brechungsindex  $n_D = 1.57463$  (bei 17.8°). Mol.-Refr.: gefunden 79.7, berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>  $\bar{7}$ :78.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde bis jetzt meines Wissens noch nicht beschrieben, darum wollte ich zwecks einer Kontrolle denselben oder den entsprechenden tertiären Alkohol: Diphenyl-isoamyl-carbinol durch die Einwirkung von Isoamyl-magnesiumbromid auf Benzophenon darstellen. Es ist mir aber weder gelungen, nach dieser Methode den reinen Kohlenwasserstoff, noch das Carbinol zu erhalten. Die nach ihrem Siedepunkte dem Kohlenwasserstoff C<sub>18</sub>H<sub>20</sub> entsprechenden Fraktionen sind wahrscheinlich durch Benzhydrol verunreinigt. Aus den höheren Fraktionen läßt sich dabei eine beträchtliche Menge von Benzhydroläther, C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O, isolieren. Diese Resultate stehen in vollem Einklange mit den Versuchen von Konowalow<sup>1)</sup>, welcher bei der Einwirkung von tertiärem Amyl-magnesiumbromid auf Benzophenon keine normalen Produkte, sondern nur Benzhydrol und dessen Äther erhalten hatte.

Die Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Äthyljodid und Benzophenon.

Für diesen Versuch nimmt man 21.5 g Natriumdraht, 30 g Äthyljodid, 30 g Benzophenon<sup>2)</sup> und 150 ccm trocknes Benzol. Die Verarbeitung der Reaktionsmasse ist dieselbe wie bei den anderen von mir beschriebenen Synthesen mittels Natrium. Durch fraktionierte

<sup>1)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 26 [1902]; **38**, 447 [1906].

<sup>2)</sup> Auf 1 Mol. Benzophenon 2 Mol. Äthyljodid und 3 Atome Natrium.

Vakuumdestillation gelingt es, eine beim Abkühlen krystallinisch erstarrende Fraktion mit dem Sdp.<sub>17</sub> 175—180° zu isolieren. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man ca. 3 g farbloser Krystalle von Diphenyl-äthyl-carbinol,  $(C_6H_5)_2C(OH)(C_2H_5)$ , mit dem Schmp. 94—95°. Die Ausbeute beträgt ca. 8% der theoretischen.

0.2090 g Sbst.: 0.6530 g CO<sub>2</sub>, 0.1427 g H<sub>2</sub>O. — 0.2049g Sbst.: 0.6396 g CO<sub>2</sub>, 0.1396 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 84.87, H 7.59.  
Gef. » 85.14, 85.21, » 7.62, 7.64.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.3112 g Sbst., 15.8 g Eisessig: Gefrierpunktserniedrigung 0.349°. Gefundenes Molekulargewicht: 220.1, berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O: 212.1.

Die Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Acetophenon und Isoamyl-jodid (bezw. -bromid).

Für diesen Versuch nimmt man 38.5 g Natriumdraht, 50 g Acetophenon, 165 g Isoamyljodid und 300 ccm trocknes Benzol<sup>1)</sup>. Aus den Reaktionsprodukten isoliert man schließlich eine konstant siedende farblose Flüssigkeit: Phenyl-isoamyl-methyl-carbinol; Sdp.<sub>15</sub> 135—137°. Die Ausbeute beträgt ca. 5 g oder ca. 7% der theoretischen.

0.2128 g Sbst.: 0.6372 g CO<sub>2</sub>, 0.1985 g H<sub>2</sub>O. — 0.2144 g Sbst.: 0.6401 g CO<sub>2</sub>, 0.1974 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 81.17, H 10.51.  
Gef. » 81.66, 81.42, » 10.44, 10.30.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.2499 g Sbst., 15.7 g Eisessig: Gefrierpunktserniedrigung 0.306°. Gefundenes Molekulargewicht: 202.8, berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O: 192.2.

Dichte  $d_4^0 = 0.9608$ ;  $d_4^{20} = 0.9450$ . Brechungsindex  $n_D = 1.50596$  (bei 19°). Mol.-Refr. gefunden 60.31, berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O  $\bar{V}$ : 60.17.

Wenn man für diese Reaktion statt Isoamyljodid das entsprechende Bromid und als Lösungsmittel absoluten Äther verwendet, so erhält man dasselbe Carbinol nur mit bedeutend kleinerer Ausbeute.

Die Einwirkung von Kohlensäure auf ein Gemisch von Natrium und Isobutyl- bzw. Isoamyl-bromid.

Diese Versuche illustrieren die Beständigkeit der blauen Substanzen, welche sich bei den Wurtzschen Synthesen immer bilden. In einem Kolben (mit Rückflußkühler) erhitzt man ein Gemisch von 30 g Natriumdraht, 200 ccm reinem trockenem Benzol (frei von Thiophen,

<sup>1)</sup> Auf 1 Mol. Acetophenon 2 Mol. Isoamyljodid und 4 Atome Natrium.

über Natrium destilliert) und 100 g Isoamylbromid unter stetigem Durchleiten von trockner Kohlensäure. Der Natriumdraht bedeckt sich dabei mit blauschwarzen Krusten, und am Boden des Kolbens sammelt sich ein dunkelblauer Niederschlag. Nach dem Kochen während 25 Stunden wurde die Flüssigkeit vom Natrium und vom Niederschlag abgossen und der Rückstand im Kolben mehrfach mit reinem trockenem Benzol ausgewaschen (behufs Entfernung von hochsiedendem Diisoamyl) und dann ohne Rückflußkühler auf einem Ölbad bis auf 130° während 6 Stunden unter Durchleiten von trockner Kohlensäure erhitzt. Die blauschwarze Substanz hat dabei eine hellblaue Farbe angenommen; diese Entfärbung ist aber nur eine scheinbare, denn nach dem Hinzufügen von absolutem Äther oder von trockenem Benzol wird die ursprüngliche blauschwarze Farbe regeneriert. Diese blaue Farbe verschwindet nur sehr langsam bei dem Versetzen des Reaktionsgemisches mit Alkohol. Aus den Reaktionsprodukten läßt sich eine kleine Menge (ca. 0.15 g) von Benzoesäure mit dem Schmp. 121—122° isolieren. Wenn man anstatt Isoamylbromid Isobutylbromid nimmt, so erhält man bei derselben Versuchsanordnung ebenfalls kleine Mengen von Benzoesäure.

Bei der Einwirkung von Kohlensäure auf ein Gemisch von Natrium und Isobutylbromid in absolut-ätherischer Lösung erhält man sehr geringe Mengen von Isovaleriansäure. Es wurde das Silbersalz dargestellt und analysiert.

0.0903 g Sbst.: 0.0463 g Ag.

$C_5H_9O_2Ag$ . Ber. Ag 51.64. Gef. Ag 51.28.

#### 459. Paul Schorigin: Über die Natriumalkyl-Verbindungen und über die mit ihrer Hilfe ausgeführten Synthesen.

(Eingegangen am 1. Juni 1908; mitget. in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Für die weitere Begründung der in meinen früheren Abhandlungen geäußerten theoretischen Ansichten über den Verlauf verschiedener Synthesen mittels Natrium und Halogenalkylen, war es besonders wichtig, die Natriumalkyle auf einem anderen Wege darzustellen und ihre Reaktionen zu untersuchen. Bis jetzt hat man sie bekanntlich in reinem Zustande noch nicht isoliert. Etwa vor 50 Jahren hat Wanklyn<sup>1)</sup> durch die Einwirkung von Natrium auf Zinkdiäthyl die krystallinische Verbindung  $NaC_2H_5 \cdot Zn(C_2H_5)_2$  dargestellt und mit

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 108, 67 [1858].