

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.

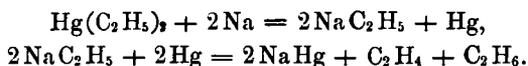
#### 459. Paul Schorigin: Über die Natriumalkyl-Verbindungen und über die mit ihrer Hilfe ausgeführten Synthesen.

(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].

deren Hilfe verschiedene Synthesen ausgeführt<sup>1)</sup>. Im folgenden Jahre untersuchte Buckton<sup>2)</sup> die Einwirkung von Natrium auf Quecksilberdiäthyl und beobachtete dabei die Bildung einer grauen schwammigen Masse, welche in hohem Grade selbstentzündlich und explosiv war; bei leichter Erwärmung zersetzte sie sich unter Entwicklung von Äthylen und Äthan. Buckton hat angenommen, daß dabei zuerst das Natriumäthyl entsteht, welches in der zweiten Phase sich zersetzt:



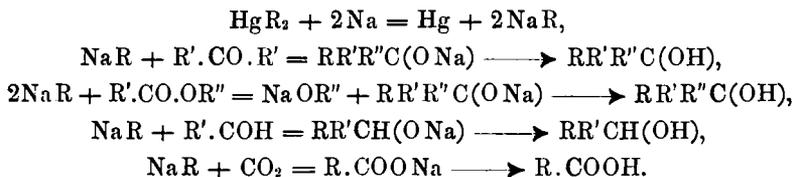
Für meine Zwecke schien es mir mehr angepaßt, die Natriumalkyle nach dem Verfahren von Buckton darzustellen, weil die Wanklyn'schen Doppelverbindungen Zinkdialkyle, welche selbst sehr reaktionsfähig sind, enthalten. Im Gegensatz dazu verhalten sich die metallorganischen Quecksilberverbindungen gegen Wasser, Kohlensäure und Carbonylverbindungen vollkommen indifferent und können darum die individuelle Reaktionsfähigkeit der Natriumalkyle nicht maskieren. Infolge der eigentümlichen Eigenschaften der Natriumalkyle: großer Oxydationsfähigkeit und Unbeständigkeit, habe ich sie nicht isoliert, sondern meistens schon im Entstehungszustande der Wirkung entsprechender Agenzien ausgesetzt. Aus denselben Gründen habe ich alle Versuche in einer indifferenten Atmosphäre, beim Überleiten von trockenem Wasserstoff oder Stickstoff über das Reaktionsgemisch, ausgeführt. Es erwies sich, daß ein Gemisch von Natrium und Quecksilberalkylen mit Kohlensäure, Ketonen, Aldehyden und Säureestern ziemlich energisch unter Bildung entsprechender Produkte reagiert. Nach dieser Methode wurden von mir dargestellt: 1. Diphenyl-äthylcarbinol aus Benzophenon, Quecksilberdiäthyl und Natrium; 2. Phenyl-diäthylcarbinol aus Benzoessäure-äthylester, Quecksilberdiäthyl und Natrium; 3. Phenyl-äthylcarbinol aus Benzaldehyd, Quecksilberdiäthyl und Natrium; 4. Propionsäure aus Kohlensäure, Quecksilberdiäthyl und Natrium; 5. Essigsäure aus Kohlensäure, Quecksilberdimethyl und Natrium; 6. Isobutyl-essigsäure aus Kohlensäure, Quecksilberdiisooamyl und Natrium. Die Synthesen von tertiären Alkoholen nach dieser Methode verlaufen glatt und mit ziemlich guten Ausbeuten (25—40% der theoretischen).

Die gewonnenen Resultate beweisen mit genügender Sicherheit, daß bei der Einwirkung von Natrium auf Quecksilberdialkyle die Natriumalkyle tatsächlich entstehen. Andererseits wird dadurch die

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **107**, 125 [1858]; **110**, 107 [1859]; **140**, 211 [1866].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **112**, 220 [1859].

Richtigkeit der früheren Annahme über die intermediäre Bildung von Natriumalkylen bei den Synthesen mittels Natrium und Halogenalkylen bestätigt; denn es erwies sich, daß die Natriumalkyle genau so, wie es damals auf Grund jener Hypothese vorausgesetzt war, reagieren:



### Experimenteller Teil.

Die Einwirkung von Natrium und Quecksilberdiäthyl auf Benzophenon.

In einem Kolben mit Rückflußkühler gießt man zu 10 g Natriumdraht, welcher unter 100 ccm absolutem Äther sich befindet, portionsweise eine ätherische Lösung von 25 g Quecksilberdiäthyl und 20 g Benzophenon<sup>1)</sup>. Die Lösung färbt sich dabei tiefblau und gerät in heftiges Sieden, so daß man den Kolben sorgfältig abkühlen muß. Während des Versuches leitet man über das Reaktionsgemisch einen Strom von trockenem Wasserstoff oder Stickstoff. Man läßt die Reaktionsmasse bei Zimmertemperatur ein oder zwei Tage ruhig stehen, das obere Ende des Rückflußkühlers verbindet man dabei mit einem Ochlcalciumrohr. Während der Reaktion sammeln sich Natriumamalgam und Stückchen von überschüssigem Natrium am Boden des Kolbens. Schließlich versetzt man das Reaktionsgemisch mit Äther und Alkohol und, wenn alles Natrium in Alkoholat verwandelt ist, vorsichtig mit Wasser, trennt die ätherische Schicht von der wäßrigen und vom Natriumamalgam ab, schüttelt sie mit verdünnter Schwefelsäure und mit Wasser mehrfach aus und trocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers unterwirft man den Rückstand einer fraktionierten Vakuumdestillation, wobei fast die ganze Flüssigkeitsmenge zwischen 172° und 180° (unter 14 mm Druck) übergeht und das Destillat beim Abkühlen zu farblosen Krystallen (ca. 18 g) erstarrt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem wäßrigen Alkohol erhält man ca. 9 g von reinem Diphenyl-äthyl-carbinol; Schmp. 94—95°. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt also ca. 40% der theoretischen.

<sup>1)</sup> Auf 1 Mol. Benzophenon 1 Mol. Quecksilberdiäthyl und 4 Atome Natrium.

0.2031 g Sbst.: 0.6336 g CO<sub>2</sub>, 0.1375 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 84.87, H 7.59.

Gef. » 85.08, » 7.57.

Durch mehrstündiges Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird Wasser aus diesem Carbinol abgespalten, und dabei entsteht mit guter Ausbeute der ungesättigte Kohlenwasserstoff C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>: 1.1-Diphenyläthen-1; farblose Krystalle mit dem Schmp. 48.5°. Nach den Angaben von Masson<sup>1)</sup> soll dieser Kohlenwasserstoff bei 6°, nach Klages<sup>2)</sup>, Hell und Bauer<sup>3)</sup> bei 52° schmelzen.

0.2172 g Sbst.: 0.7384 g CO<sub>2</sub>, 0.1414 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 92.73, H 7.27.

Gef. » 92.72, » 7.28.

### Die Einwirkung von Natrium und Quecksilberdiäthyl auf Benzoessäure-methylester.

Für diesen Versuch habe ich 10 g Natriumdraht, 25 g Quecksilberdiäthyl, 13 g Benzoessäure-methylester<sup>4)</sup> und 100 ccm absoluten Äther genommen. Die Reaktion verläuft ziemlich energisch, die Lösung färbt sich dabei braun. Die Arbeitsweise ist dieselbe wie bei der soeben beschriebenen Synthese. Man isoliert schließlich durch fraktionierte Vakuumdestillation eine farblose, konstant siedende Flüssigkeit: Phenyl-diäthyl-carbinol. Sdp.<sub>15</sub> 109°. Die Ausbeute beträgt ca. 3.7 g oder 24% der theoretischen.

$$d_4^0 = 0.9986; d_4^{19} = 0.9836.$$

0.1803 g Sbst.: 0.5313 g CO<sub>2</sub>, 0.1530 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 80.44, H 9.81.

Gef. » 80.37, » 9.49.

Nach Kling<sup>5)</sup> liegt der Siedepunkt des Phenyl-diäthyl-carbinols unter 10 mm Druck bei 125—127°; nach Grignard<sup>6)</sup> siedet dieses Carbinol unter 11 mm Druck bei 101—102°. Diese Angaben gehen ziemlich weit auseinander; der von mir beobachtete Siedepunkt fällt mit dem von Grignard vollkommen zusammen, wenn man auf gleichen Druck reduziert.

<sup>1)</sup> Compt. rend. **135**, 533 [1902].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **35**, 2647 [1902].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **37**, 230 [1904].

<sup>4)</sup> Auf 1 Mol. Benzoessäure-methylester 1 Mol. Quecksilberdiäthyl und 4 Atome Natrium.

<sup>5)</sup> Compt. rend. **137**, 756 [1903].    <sup>6)</sup> Compt. rend. **138**, 152 [1904].

Die Einwirkung von Natrium und Quecksilberdiäthyl auf Benzaldehyd. Die Einwirkung von Äthylmagnesiumjodid auf Benzaldehyd.

Für diesen Versuch nimmt man 20.5 g frisch destillierten Benzaldehyd, 25 g Quecksilberdiäthyl, 15 g Natriumdraht<sup>1)</sup> und 150 ccm absoluten Äther; die Reaktion verläuft sehr energisch. Die Arbeitsweise bleibt dieselbe wie bei den soeben beschriebenen Synthesen; durch fraktionierte Vakuumdestillation isoliert man schließlich eine farblose, konstant siedende Flüssigkeit: Phenyl-äthyl-carbinol. Sdp.<sub>17</sub> 108—109°. Die Ausbeute beträgt ca. 15% der theoretischen.

0.1986 g Sbst.: 0.5752 g CO<sub>2</sub>, 0.1550 H<sub>2</sub>O. — 0.2109 g Sbst.: 0.6135 g CO<sub>2</sub>, 0.1601 g H<sub>2</sub>O. — 0.2157 g Sbst.: 0.6260 g CO<sub>2</sub>, 0.1650 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 79.35, H 8.89.  
Gef. » 79.00, 79.32, 79.15, » 8.73, 8.49, 8.56.

Diese Analysen beziehen sich auf die Produkte verschiedener Darstellungen. Ungeachtet aber der konstanten Zusammensetzung, schwanken die spezifischen Gewichte in ziemlich weiten Grenzen: zwischen  $d_4^0 = 1.017$  und  $d_4^0 = 1.020$ . Nach den Angaben von Wagner<sup>2)</sup> siedet Phenyl-äthyl-carbinol bei 212° (unter gewöhnlichem Druck) und hat das spezifische Gewicht  $d^0 = 1.016$ . Zur Kontrolle habe ich dasselbe Carbinol durch die Einwirkung von Äthylmagnesiumjodid auf Benzaldehyd dargestellt und dabei eine farblose Flüssigkeit Sdp.<sub>17</sub> 108.5° von ebenfalls schwankendem spezifischen Gewicht erhalten;

$d_4^0 = 1.015$ ,  $d_4^0 = 1.012$ .

0.2004 g Sbst.: 0.5833 g CO<sub>2</sub>, 0.1569 g H<sub>2</sub>O. — 0.2125 g Sbst.: 0.6178 g CO<sub>2</sub>, 0.1676 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 79.35, H 8.89.  
Gef. » 79.38, 79.29, » 8.76, 8.82.

Das nach beiden Methoden dargestellte Carbinol ist wahrscheinlich durch Benzylalkohol verunreinigt, der sehr nahe liegenden Sdp.<sub>17</sub> 103° und ähnliche prozentische Zusammensetzung, aber anderes spezifisches Gewicht hat. Um die Identität der Carbinole verschiedener Darstellungen einwandfrei zu beweisen, habe ich sie mit Chromsäuregemisch oxydiert und aus den dabei entstandenen Ketonen (Phenyl-äthyl-ke-ton) die entsprechenden Semicarbazone dargestellt. In beiden Fällen habe ich dasselbe Semicarbazon mit dem Schmp. 175° (korr.) erhalten; farblose Nadelchen.

<sup>1)</sup> Auf 1 Mol. Benzaldehyd 0.5 Mol. Quecksilber-diäthyl und 2 Atome Natrium.

<sup>2)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **16**, 322 [1884].

0.1992 g Sbst.: 39.0 ccm N (21.5°, 757 mm). — 0.2009 g Sbst.: 39.4 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{10}H_{13}ON_3$ . Ber. N 21.99. Gef. N. 22.02, 22.02.

Die Einwirkung von Kohlensäure auf ein Gemisch von Natrium und Quecksilberdiäthyl (in ätherischer Lösung).

In einem Kolben mit Rückflußkühler erhitzt man gelinde auf einem Wasserbade unter Durchleiten von trockner Kohlensäure ein Gemisch von 10 g Natriumdraht, 25 g Quecksilberdiäthyl und 100 ccm absolutem Äther (über Natrium destilliert). Das Natrium bedeckt sich dabei mit schwarzen Krusten, in der Lösung bildet sich ein gelblicher Niederschlag und die Flüssigkeit gerät ins Sieden. Zum Schlusse erhitzt man auf einem Ölbade bis auf 100—140° während 2—3 Stunden und versetzt das Reaktionsgemisch (nach dem Erkalten) der Reihenfolge nach mit Äther, Alkohol und Wasser; die wäßrige Schicht trennt man von der ätherischen und vom Natriumamalgam ab und unterwirft sie einer Wasserdampfdestillation; wenn der Alkohol abgetrieben ist, säuert man den Kolbenrückstand mit Schwefelsäure an und destilliert von neuem mit Wasserdampf. Das saure Destillat neutralisiert man genau mit verdünnter Natronlauge, verdampft es bis zur Trockne und schmilzt den Rückstand. Durch Destillation mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man daraus ca. 1.5 g Propionsäure. Es wurde das Silbersalz dargestellt und analysiert:

0.4246 g Sbst.: 0.3159 g  $CO_2$ , 0.1057 g  $H_2O$ . — 0.5708 g Sbst.: 0.3388 g Ag.

$C_3H_5O_2Ag$  Ber. C 19.89, H 2.78, Ag 59.64.

Gef. » 20.29, » 2.78, » 59.35.

Die Einwirkung von Kohlensäure auf ein Gemisch von Natrium und Quecksilberdimethyl (in ätherischer Lösung).

Für diese Reaktion habe ich 15 g Natriumdraht, 25 g Quecksilberdimethyl und 100 ccm absoluten Äther genommen und dabei schließlich ca. 1 g Essigsäure erhalten. Es wurde das Silbersalz dargestellt und analysiert:

0.3620 g Sbst.: 0.2335 g Ag.

$C_2H_3O_2Ag$ . Ber. Ag 64.65. Gef. Ag 64.50.

Die Einwirkung von Kohlensäure auf ein Gemisch von Natrium und Quecksilberdiisoamyl (in ätherischer Lösung).

Bei diesem Versuche habe ich aus 25 g Quecksilberdiisoamyl und 10 g Natriumdraht bei der Einwirkung von Kohlensäure schließlich eine kleine Menge stechend riechender, öligler Flüssigkeit, welche beim Destillieren bei 190—200° übergang, erhalten. Die Analyse des

Silbersalzes beweist, daß hier eine Capronsäure vorliegt; aus der Bildungsweise kann man schließen, daß sie Isobutyl-essigsäure ist.

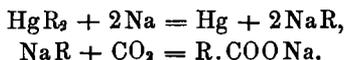
0.2734 g Sbst.: 0.1319 g Ag.

$C_6H_{11}O_2Ag$ . Ber. Ag 48.39. Gef. Ag 48.25.

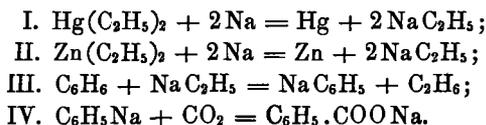
#### 460. Paul Schorigin: Neue Synthese aromatischer Carbonsäuren aus den Kohlenwasserstoffen.

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

In einer früheren Mitteilung habe ich gezeigt, daß bei der Einwirkung von Kohlensäure auf ein Gemisch von Natrium und Quecksilberalkyl in einer ätherischen Lösung die entsprechende Fettsäure gebildet wird:



Wenn man aber anstatt des Äthers trocknes Benzol als Lösungsmittel verwendet, so entsteht neben der Fettsäure auch Benzoesäure, und zwar in einer ziemlich beträchtlichen Menge. Die Kontrollversuche haben gezeigt, daß weder bei der Einwirkung von Kohlensäure auf ein Gemisch von Natrium und Benzol, noch auf ein solches von Quecksilberdiäthyl und Benzol eine Spur von Benzoesäure gebildet wird. Andererseits erwies es sich, daß man bei dieser Reaktion Quecksilberdiäthyl durch Zinkdiäthyl ersetzen kann. Aus diesen Tatsachen geht hervor, daß diese Reaktion in mehreren Phasen verläuft, indem das zuerst intermediär gebildete Natriumalkyl sich mit Benzol unter Bildung von Natriumphenyl, welches die Kohlensäure addiert, umsetzt:



Eine gewisse Analogie mit dieser Reaktion kann man in den Versuchen von Dimroth<sup>1)</sup> und Jositsch<sup>2)</sup> finden. Dimroth hat bekanntlich bei der Einwirkung von Quecksilberoxydsalzen auf Benzol

<sup>1)</sup> Diese Berichte **31**, 2154 [1898]; **32**, 758 [1899]; **35**, 2032 [1902].

<sup>2)</sup> Bull. Soc. Chim. [3] **28**, 922; **30**, 208 [1904].