

0.2113 g Sbst.: 0.1024 g AgBr.

$C_{25}H_{19}Br$. Ber. Br 20.05. Gef. Br 20.62.

Das Di-biphenyl-brommethan gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine intensive Färbung, welche in dünner Schicht tiefblau, in dickerer Schicht rot erscheint. Es geht durch Erwärmen seiner Lösung in Aceton mit etwas Kalilauge über in das entsprechende Hydrol, $(C_6H_5.C_6H_4)_2CH.OH$, eine aus Alkohol in sechsseitigen Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 150° krystallisierende Substanz, welche genau dieselbe Färbung mit Schwefelsäure gibt, wie das Di-biphenyl-brommethan.

0.1968 g Sbst.: 0.6479 g CO_2 , 0.1066 g H_2O .

$C_{25}H_{20}O$. Ber. C 89.46, H 5.95.

Gef. » 89.79, » 6.02.

160. Wilhelm Schlenk und Tobias Weickel: Ueber die Metallverbindungen der Diarylketone.

[Aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Bayr. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 12. April 1911.)

Vor längerer Zeit haben E. Beckmann und Th. Paul¹⁾ eine Untersuchung über das Verhalten von Ketonen und Aldehyden gegen Natrium bei Gegenwart indifferenten Lösungsmittel veröffentlicht. Sie fanden dabei unter anderem, daß Diarylketone (Benzophenon, Phenyl- α -naphthylketon) mit metallischem Natrium stark gefärbte Verbindungen liefern, die außerordentlich empfindlich sind gegen Sauerstoff. Zur Charakterisierung dieser Natriumverbindungen studierten sie deren Verhalten gegen Wasser und gegen Kohlendioxyd.

Die merkwürdigen Beobachtungen, welche Beckmann und Paul in ihrer interessanten Abhandlung mitteilen, erregten unser besonderes Interesse, weil sie uns vermuten ließen, daß hier eine neue Klasse von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff vorliegt. Wir haben das Studium dieser Metallverbindungen deshalb wieder aufgenommen und bringen, um uns eine ruhige weitere Bearbeitung des Gegenstandes nach diesem Gesichtspunkt hin zu sichern, heute eine kurze Mitteilung über die bisherigen Ergebnisse unserer Arbeit. Eine ausführlichere Abhandlung, besonders auch über den experimentellen Teil der Arbeit, werden wir veröffentlichen, sobald unsere Untersuchungen ganz zum Abschluß gelangt sind.

¹⁾ A. 266, 1 [1891].

Beckmann und Paul haben gefunden, daß metallisches Natrium auf ätherische Lösungen von Benzophenon bei Luftabschluß einwirkt unter Bildung einer gegen Sauerstoff sehr empfindlichen, dunkelblauen, krystallisierten Verbindung, welche auf ein Molekül Benzophenon ein Atom Natrium enthält. Durch Wasser wird die Substanz augenblicklich zersetzt. Als Reaktionsprodukte erhielten Beckmann und Paul je nach den Versuchsbedingungen entweder Benzpinakon, Benzophenon und Benzhydrol, oder aber nur Benzhydrol und Benzophenon. Durch Einwirkung von Kohlendioxyd entstand ein gelbes Pulver, welches mit Wasser eine Abscheidung von Benzophenon und eine Lösung von benzilsaurem Natrium gab.

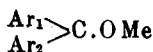
Die Reaktionsprodukte, welche man durch Umsetzungen mit »Benzophenonnatrium« erhält, sind in der Regel wegen ungünstiger Krystallisationsverhältnisse schwer von einander zu trennen. Wir gingen deshalb bei unseren Versuchen nicht vom Benzophenon, sondern vom entsprechenden Keton der Biphenylreihe, dem Di-biphenyl-keton, $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2C:O$, aus, was manche experimentelle Erleichterung gewährte. Die Natriumverbindung aus diesem Keton, sowie diejenige aus dem Phenyl-biphenyl-keton, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$, entspricht in der Zusammensetzung und in den wesentlichen Eigenschaften vollkommen dem »Benzophenonnatrium«. Auch verwendeten wir in manchen Fällen statt des Natriums metallisches Kalium.

Als wichtig möchten wir voranstellen, daß, wie schon Beckmann und Paul hervorheben, das metallische Natrium mit den vollkommen trocknen, benzolischen und ätherischen Lösungen der Diarylketone reagiert, ohne eine Spur Wasserstoff abzugeben. Die stark gefärbten Reaktionsprodukte besitzen, was wir ebenfalls bestätigen können, die empirische Zusammensetzung $[R \cdot CO \cdot R_1 + 1 Na(K)]_x$.

I. 0.2607 g der Verbindung von Phenyl-biphenylketon mit Kalium gaben 0.0765 g Kaliumsulfat. — II. 0.5664 g Sbst. gaben 0.1706 g Kaliumsulfat.

$C_{19}H_{14}OK$. Ber. K 13.13. Gef. K I. 13.14, II. 13.49.

Die einfachste und sicherste Lösung der Frage, ob unsere Vermutung richtig ist, daß die fraglichen Verbindungen dreiwertigen Kohlenstoff enthalten, daß sie also die Konstitution



besitzen, erwarteten wir natürlich zunächst von der Molekulargewichtsbestimmung. Leider zeigte es sich, daß die tief gefärbten benzolischen Lösungen die Verbindungen in kolloidaler oder hochkomplexer Form enthalten. Man kann deshalb nur auf Grund einer eingehenden chemischen Untersuchung der Verbindungen zu einer Entscheidung der Konstitutionsfrage kommen.

Die auffälligste Eigenschaft, welche die Verbindungen zeigen, und durch welche sie sehr an die Triarylmethyle erinnern, ist die, sich bei Zutritt von Sauerstoff augenblicklich zu entfärben. Über die Produkte dieser Oxydation haben Beckmann und Paul keine Angaben gemacht. Wir haben deshalb zunächst die Einwirkung von Sauerstoff auf die Ketonmetallverbindungen studiert, und zwar an der Natriumverbindung des Di-biphenyl-ketons. Läßt man Luft zur tiefgrünen, ätherischen Lösung dieser Substanz treten, so entfärbt sich die Flüssigkeit sofort unter Bildung einer voluminösen, weißen Ausscheidung. Diese Ausscheidung besteht aus einem Gemisch von Di-biphenyl-keton und Natrium-superoxyd. Mit Wasser läßt sich das letztere der Substanz entziehen; man erhält dabei eine alkalisch reagierende, wäßrige Lösung, welche die Reaktionen des Wasserstoffsuperoxydes gibt. Der Rückstand ist dann reines Di-biphenyl-keton. Der Äther enthält nichts als geringe Mengen von letztgenannter Verbindung, welche in diesem Lösungsmittel nur sehr wenig löslich ist.

Mit Jod reagiert die Natriumverbindung des Di-biphenyl-ketons ebenso prompt wie mit Sauerstoff, und zwar bildet sich auch hierbei quantitativ das Keton zurück, während als zweites Reaktionsprodukt Natriumjodid entsteht.

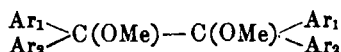
Merkwürdig verläuft die Einwirkung von Jodmethyl auf unsere Verbindungen. Fügt man nämlich Jodmethyl (natürlich unter Luft-ausschluß) zur ätherischen Lösung der Natriumverbindung des Di-biphenyl-ketons, so färbt sich die grüne Flüssigkeit nach kurzem Stehen gelb, und es scheidet sich Di-biphenyl-keton und Natriumjodid ab. Schüttelt man nun mit etwas Wasser durch, so wird die ätherische Lösung farblos. Beim Eindampfen des Äthers bleibt dann ein Rückstand, der nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin reines Di-biphenyl-methyl-carbinol, $(C_6H_5.C_6H_4)_2C(CH_2).OH$, darstellt. Als Reaktionsprodukte werden also Di-biphenyl-keton und die letztgenannte Verbindung, neben Natriumjodid, erhalten.

Mit Wasser reagiert, wie bereits erwähnt, nach den Untersuchungen von Beckmann und Paul die Natriumverbindung von Benzophenon je nach den Umständen unter Bildung von Benzpinakon, Benzhydrol und Benzophenon, oder nur unter Bildung der beiden letztgenannten. Bei unseren Versuchen mit der Natriumverbindung des Di-biphenyl-ketons entstand bei Einwirkung von Wasser niemals ein Pinakon, sondern es bildeten sich stets in glatter Reaktion Di-biphenyl-keton und Di-biphenyl-carbinol.

Wichtig ist für die Konstitutionsfrage die Tatsache, daß man, wie wir fanden, auch aus Benzpinakon dieselbe Natriumverbindung erhalten kann, wie aus Benzophenon. Zwar war reines Natriummetall

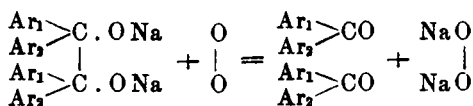
ohne sichtliche Einwirkung auf eine ätherische Lösung von Benzpinakon. Läßt man aber auf eine vollkommen trockne, ätherische Lösung des Pinakons frisch bereitetes, etwa 1½-prozentiges Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur unter Ausschluß von Luft einwirken, so färbt sich die Flüssigkeit unter Entwicklung von Wasserstoff rasch tiefblau, und es bildet sich die von Beckmann und Paul »Benzophenonnatrium« genannte Verbindung.

Was nun die Konstitutionsfrage betrifft, so läßt letztere Bildungsweise als natürlichste Annahme erscheinen, daß die gefärbten Verbindungen Alkalisalze der Pinakone sind, daß ihnen also die Konstitution

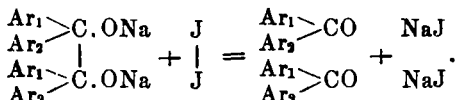


zukommt. Für diese Formel hat sich vor einiger Zeit Acree¹⁾ ausgesprochen, der die Versuche von Beckmann und Paul wiederholt hat.

Eine solche Konstitution stände nicht gerade im Widerspruch mit dem Verlauf der Einwirkung von molekularem Sauerstoff und von Jod, wie folgende Reaktionsschemen ersichtlich machen:



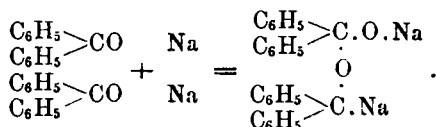
und



Weshalb die Verbindungen so ungemein oxydabel sind, bliebe allerdings bei Annahme der Pinakonformel unverständlich. Vermissen läßt diese Formulierung ferner eine Erklärung für das Gefärbtsein der Verbindungen; denn das Vorhandensein der Phenylgruppen allein kann um so weniger zur Erklärung hierfür herangezogen werden, als doch das Natriumsalz des Triphenylcarbinols vollkommen farblos ist. In direktem Widerspruch mit der oben gegebenen Formel scheint uns schließlich das Verhalten der Verbindungen gegen Wasser und gegen Jodmethyl zu stehen. Denn es ist doch nicht einzusehen, weshalb aus Natriumverbindungen der Pinakone, also aus Natriumglykolaten, durch Wasser nicht glatt die Pinakone zurückgebildet werden sollten, und warum Jodmethyl, anstatt normalerweise Methyläther der Pinakone zu bilden, die mittlere Kohlenstoffbindung der Pinakonverbindungen sollte sprengen können.

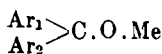
¹⁾ Am. 29, 604 [1903].

Beckmann und Paul kamen auf Grund ihrer Arbeiten zu dem Resultat, »es dürfte der sich bei der Einwirkung von Natrium auf Benzophenon abspielende Vorgang vielleicht durch folgende Formelgleichung zu versinnlichen sein«:



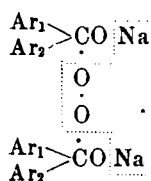
Diese Formulierung erscheint uns ebensowenig annehmbar. Sie ist vor allem unvereinbar mit der Bildungsweise des »Benzophenonnatriums« aus dem Benzpinakon.

Dagegen scheint uns die Annahme, daß die besprochenen Verbindungen Analoga der Triarylmethyle sind, denen demgemäß die Konstitution

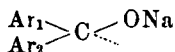


zukommt, in guter Übereinstimmung mit allem, was bis jetzt über die Verbindungen bekannt ist.

Zunächst gibt diese Formulierung eine ganz befriedigende Erklärung für das Gefärbtsein der Verbindungen. Denn auch die Triarylmethyle sind alle intensiv gefärbt. Aus der Analogie mit den Triarylmethylen erklärt sich auch am besten die große Empfindlichkeit der Verbindungen gegenüber Sauerstoff. Die Reaktionsprodukte sind in unserem Fall allerdings nicht Superoxyde, welche den Triarylmethylperoxyden analog sind. Doch läßt sich sehr wohl annehmen, daß zunächst derartige Verbindungen entstehen, welche sofort in der folgenden Weise in Natriumsuperoxyd und Diarylketone zerfallen:



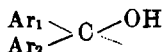
Notwendig erscheint uns zur Erklärung des Reaktionsverlaufes die Annahme einer solchen Zwischenreaktion übrigens nicht. Wir halten es nämlich auch für gut möglich, daß die Valenzverteilung in einer Verbindung vom Typus



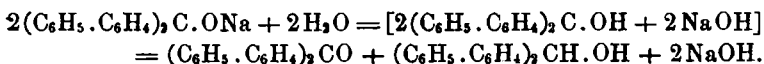
derartig ist, daß auch das Natrium in gewissem Grade ungesättigt ist.

Sehr gut erklärt die Formulierung mit dreiwertigem Kohlenstoff die merkwürdige Reaktion der Verbindungen mit Wasser. Bei der

Einwirkung von Wasser werden sich nämlich durch den Ersatz des Alkalimetalls durch Wasserstoff zunächst die freien Radikale



bilden. Die Natur der Gruppen Ar_1 und Ar_2 entscheidet nun, ob die vierte Valenz des Zentralkohlenstoffatoms dazu ausreicht, daß sich je zwei solcher Reste zum Pinakon vereinigen können, oder ob eine derartige Absättigung der vierten Kohlenstoffvalenz nicht möglich ist. Bei der Zersetzung des »Benzophenonnatriums« kann sich, wie Beckmann und Paul gezeigt haben, das Pinakon bilden; dagegen haben wir bei der Zersetzung der Natriumverbindung des Di-biphenyl-ketons mit Wasser niemals ein Pinakon ¹⁾ erhalten, sondern es entstanden stets nur Di-biphenyl-keton und Di-biphenyl-carbinol, entsprechend folgendem Reaktionsschema:



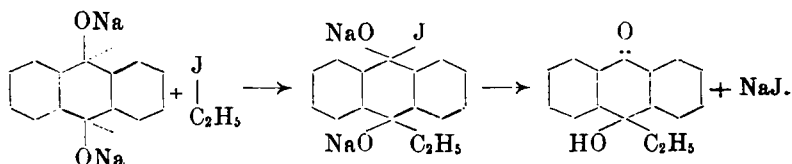
Eine vollkommene Analogie dieses Unterschiedes zwischen den Verbindungen der Benzolreihe und der Biphenylreihe finden wir bei den Triarylmethylen. Im Triphenylmethyl reicht die Valenzkraft des Zentralkohlenstoffatoms noch aus zu einer allerdings sehr lockeren Vereinigung zweier Radikale zum Hexaphenyläthan; im Tri-biphenyl-methyl dagegen ist die Valenzkraft dieses Zentralkohlenstoffatoms durch die Belastung mit den Biphenylgruppen so erschöpft, daß eine derartige Vereinigung nicht eintritt. Beim Benzpinakon ist die Bindung zwischen den zwei Molekülhälften allerdings nicht so labil, wie beim Hexaphenyläthan. Daß sie indessen nicht die Festigkeit einer normalen C.C-Bindung besitzt, geht daraus hervor, daß das genannte Pinakon bei seinem Schmelzpunkt (184°) glatt zerfällt ²⁾ unter Bildung von Benzophenon und Benzhydrol.

Der merkwürdige Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die Natriumverbindung des Dibiphenylketons, welcher zum Di-biphenyl-keton und Di-biphenylmethyl-carbinol führt, läßt sich ebenfalls befriedigend erklären, wenn man für die Alkaliverbindungen die Formel mit dem dreiwertigen Kohlenstoff annimmt. Wie vor kurzem Kurt H. Meyer gezeigt hat, entsteht beim Äthyliren des

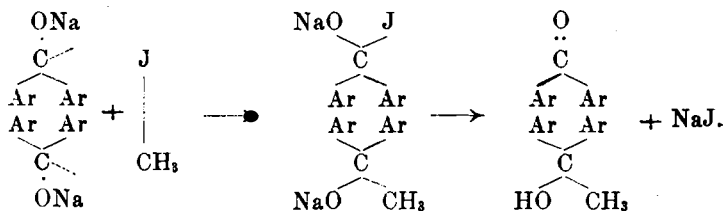
¹⁾ Wir haben bis jetzt auch auf anderem Wege das dem Benzpinakon entsprechende Pinakon der Biphenylreihe nicht erhalten können. Die Reduktion des Di-biphenyl-ketons führte nur zum Di-biphenyl-carbinol. Auch der Versuch, mittels der Grignardschen Reaktion das Pinakon aus Jodbiphenyl und Oxalester darzustellen, schlug fehl.

²⁾ W. Thörner und Th. Zincke, B. 10, 1473 [1877].

Anthrahydrochinon-natriums Folgendes: Anthrahydrochinon-diäthyläther, Anthrahydrochinon-monoäthyläther, Anthrachinon und Äthyl-oxanthron. Nach K. H. Meyer¹⁾ ist die Bildung des letztgenannten Körpers durch folgenden Reaktionsverlauf zu erklären:

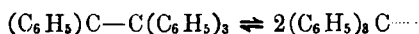


Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die Natriumverbindung des Di-biphenyl-ketons liegt eine ganz analoge Reaktion vor, für welche, wie wir glauben, auch ein analoges Reaktionsschema gilt:



Auch in Bezug auf das Verhalten gegen Sauerstoff besteht zwischen unseren Verbindungen und dem Anthrahydrochinon-natrium eine überraschende und, wie uns scheint, wichtige Analogie. Wie sich nämlich die Ketonnatriumverbindungen bei Einwirkung von Sauerstoff entfärben unter Bildung von Natriumsuperoxyd neben dem entsprechenden Keton, so wird auch die rote Lösung von Anthrahydrochinon-natrium beim Schütteln an der Luft sehr rasch völlig entfärbt, indem sich Anthrachinon und Natriumsuperoxyd²⁾ bildet.

Diese Parallele legt uns übrigens auch eine Erklärung nahe für ein sonst kaum verständliches, von Kurt H. Meyer beobachtetes Phänomen, nämlich für die »sehr merkwürdige und auffallende Erscheinung, daß die Lösung des Anthrahydrochinons in wäßrigem Alkali beim Kochen tiefdunkelrot, bei 0° dagegen nur durchsichtig hellrot ist«³⁾. Bei den Lösungen des Triphenylmethyls verschiebt sich bekanntlich der Gleichgewichtszustand zwischen der dimolekularen und monomolekularen Form



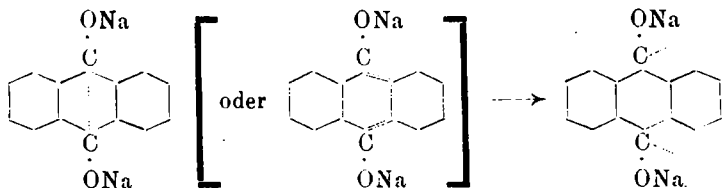
bei Temperaturerhöhung durch Aufhebung der Äthanbindung zugunsten der letzteren Modifikation, was an der sehr deutlichen Zu-

¹⁾ A. 379, 51 [1911].

²⁾ Manchot, A. 314, 179 [1901].

³⁾ Kurt Hans Meyer, A. 379, 55 [1911].

nahme der Färbung zu erkennen ist. Bei den Lösungen von Anthrahydrochinon in wäßrigem Alkali ist unseres Erachtens die beim Erhitzen auftretende Farbverstärkung die Folge eines analogen Vorganges, den wir durch folgendes Schema wiedergeben:



Derselbe Vorgang, welcher sich beim Triphenylmethyl intermolekular vollzieht, spielt sich hier intramolekular ab.

Wenn wir auch heute noch kein abschließendes Urteil über die Konstitution der Metallverbindungen der Diarylketone abgeben können, so halten wir es nach allem doch für recht wahrscheinlich, daß hier eine neue Klasse von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff vorliegt. Wir hoffen, unsere Untersuchung bald zum Abschluß bringen zu können, und bitten die Herren Fachgenossen, uns dieses Arbeitsgebiet in der nächsten Zeit zu überlassen.

161. Iwan Ostromisslensky: Über eine neue, auf dem Massenwirkungsgesetz fußende Analysenmethode einiger binärer Verbindungen. Zur Prioritätsfrage.

(Eingegangen am 31. März 1911.)

In dem zweiten Februar-Hefte (Nr. 4) dieser Berichte für das laufende Jahr (44, 548 [1911]) hat Hr. Otto Ruff zu zeigen versucht, daß die von mir neuerdings vorgeschlagene, auf dem Massenwirkungsgesetz fußende Analysenmethode (B. 44, S. 268—273 [1911]; datiert 27. Dezember 1910) von ihm schon früher ausgearbeitet worden ist. Die entsprechenden Resultate wurden von O. Ruff in einem Vortrage der Versammlung »Deutscher Naturforscher und Ärzte« im September 1910 zum ersten Male niedergelegt.

Ich habe meine oben erwähnte Arbeit schon im Jahre 1909 beendet. Am 13. März 1909 wurde sie von mir in der 146. Versammlung der Chemischen Gesellschaft zu Moskau vorgetragen, wie es aus dem im Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft veröffentlichten Protokoll zu ersehen ist. (Bd. 41, S. 37 [1909].) In demselben Jahre habe ich die Arbeit in meinem Buche *Къ теоріи беззонаго хура и этиленовой связи* (S. 59, Moskau), sowie in den »Arbeiten des Laboratoriums für Organische Chemie der Kais. Techn. Hochschule zu Moskau« (Bd. 6, S. 68) im vollen Umfange mitgeteilt. Am 7. Oktober 1910 hat Hr. Professor Dr. L. Tschugaeff (Petersburg) diese Arbeit in der Versammlung der Russischen Physikalisch-