

**70. W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael und A. Thal:
Über Metalladditionen an mehrfache Bindungen.**

[Aus dem I. Chem. Institut der Universität Jena.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 12. Januar; eingegangen am 2. Februar 1914.)

Die Arbeiten über die Metallketyle haben gezeigt, daß die Carbonylgruppe, also die Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung, gegenüber Alkalimetall ein beträchtliches Additionsvermögen besitzt. Diese überraschende Erfahrung regte uns zu einer Prüfung der Frage an, ob nicht auch die verschiedenen andren Systeme mehrfacher Bindungen zu ähnlichen Metalladditionen befähigt sind. Dabei hat sich gezeigt, daß unter entsprechenden Arbeitsbedingungen und bei Wahl der geeigneten Repräsentanten der einzelnen Arten von Doppelbindungen es tatsächlich gelingt, in den verschiedensten Fällen mittels Alkalimetalls eine Absättigung des ungesättigten Zustandes herbeizuführen.

Wenn auch die Zahl der für eine solche Untersuchung in Frage kommenden Arten mehrfacher Bindungen eine relativ geringe ist, so bedarf man wegen des großen Einflusses, welchen die Natur der an ungesättigte Gruppen geknüpften Reste ganz allgemein auf die Additionsfähigkeit der mehrfachen Bindungen ausübt, doch eines großen experimentellen Materials, um vollkommene Klarheit in die Verhältnisse bei den Metalladditionen zu bringen. Da unser Material aber noch sehr lückenhaft ist, so müssen wir darauf verzichten, schon jetzt ein abschließendes Ergebnis mitzuteilen. Indessen haben wir doch bereits eine genügende Zahl von Beispielen experimentell durchgearbeitet, um wenigstens einen Einblick in das neu erschlossene Gebiet geben zu können.

Die Ausführung unserer Metalladditionen gestaltet sich im wesentlichen folgendermaßen: Um eine möglichst reaktionsfähige Form des Alkalimetalls in Anwendung zu bringen, benutzen wir gewöhnlich Natrium in Form seines Pulvers, das sich in bekannter Weise¹⁾ durch Zerschütteln unter siedend heißem Xylol leicht darstellen läßt. Sehr wesentlich ist, daß man die Einwirkung des Metalls auf die ungesättigten Verbindungen unter absolutem Ausschluß von Luftsauerstoff und von Feuchtigkeit vornimmt, was zweckmäßig in den zylindrischen Gefäßen mit seitlichem Ansatz geschieht, die zur Darstellung der Metallketyle von Schlenk und Thal benutzt werden, und deren Verwendungsweise bereits eingehend beschrieben wurde²⁾. Wir bringen in solche Gefäße zunächst Natriumpulver, das wir vorher durch

¹⁾ Brühl, B. 35, 3516 [1902].

²⁾ B. 46, 2844 [1913].

mehrfaches Dekantieren mit trockenem Äther vom anhaftenden Xylol befreit haben, füllen dann die Röhre zum großen Teil mit trockenem Äther, verdrängen gleichzeitig die Luft durch Überleiten von trockenem Stickstoff, tragen das Untersuchungsobjekt ein und schmelzen dann die Röhre zu, ohne den Stickstoffstrom vorher zu unterbrechen. Nach dem Erkalten bringen wir die Röhre auf eine Schüttelmaschine.

Als Lösungsmittel hat sich Äther insofern als besonders geeignet erwiesen, als nach unseren Erfahrungen die Metalladditionen sich in diesem Solvens bei weitem am raschesten vollziehen, viel rascher z. B. als in Benzol. Dabei ist durchaus nicht nötig, daß die reagierende Substanz in der vorhandenen Äthermenge vollkommen löslich ist.

Im allgemeinen haben wir unsere Versuche bisher bei Zimmertemperatur ausgeführt. Die Versuchsdauer könnte durch Temperaturerhöhung zwar in vielen Fällen sehr abgekürzt werden. Allein es lag uns zunächst gerade daran, möglichst gelinde Arbeitsbedingungen zu wählen und alle Anlässe zu Komplikationen der Reaktionen möglichst zu vermeiden.

Die Geschwindigkeiten, mit welchen die einzelnen Metalladditionen sich vollziehen, sind außerordentlich verschieden. In manchen Fällen kann man das Eintreten der Reaktion sofort nach dem Zusammenbringen der Untersuchungsobjekte mit dem Natrium beobachten. In andren Fällen tritt merkbare Reaktion erst nach mehrtägigem Schütteln auf. Dabei zeigen die Umsetzungen ganz das Bild induzierter Reaktionen. Sobald an einer Stelle des Reaktionsgemisches einmal Bildung des Metall-Additionsproduktes begonnen hat, schreitet die Reaktion meistens ganz rasch vorwärts.

Da schon unsere ersten Versuche ergaben, daß ganz allgemein die mehrfachen Bindungen dann besonders additionsfähig gegen Alkalimetall sind, wenn sie mit Arylgruppen verknüpft sind, so haben wir als Untersuchungsobjekte zunächst in erster Linie Aryl-Verbindungen gewählt.

Die Isolierung der Reaktionsprodukte in analysenreinem Zustand ist natürlich nur in den Fällen ausführbar, wo die Metallverbindungen in Lösung erhalten werden, da die Abtrennung vom Natriumpulver sonst nicht möglich ist.

Es ist aber daran aus dem Grunde wenig gelegen, weil durch einfache Umsetzungen in allen Fällen sich die Zusammensetzung der Additionsverbindungen leicht und einwandfrei ermitteln läßt.

Wir haben bis jetzt hauptsächlich die folgenden Typen von mehrfachen Bindungen auf Additionsfähigkeit geprüft:

Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung . . .	$>C = C<$
Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung . . .	$>C = N-$
Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung . . .	$--N = N--$
Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung . . .	$>C = O$

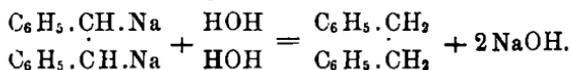
Mit all diesen Systemen konnten wir Metalladditionen ausführen. Auch dreifache Bindungen, nämlich die Systeme $-C\equiv C-$ und $-C\equiv N$, haben sich als reaktionsfähig erwiesen; die diesbezüglichen Untersuchungsergebnisse sollen in einer späteren ausführlicheren Abhandlung besprochen werden, und wir werden uns im Folgenden darauf beschränken, nur typische Vertreter der einzelnen Körperklassen kurz zu besprechen.

I. $>C = C<$

Stilben. Wir schüttelten Stilben in Portionen von 3 g in 250 ccm absolutem Äther mit etwa 10 g Natriumpulver unter Luftabschluß in zugeschmolzenen Röhren. In einzelnen Röhren trat schon nach einer Stunde eine Gelbfärbung der Lösung ein; bei andren Röhren, die unter scheinbar vollkommen gleichen Bedingungen mit demselben Inhalt beschiikt waren, ließ sich der Reaktionsbeginn erst nach 24 Stunden oder gar erst nach einigen Tagen wahrnehmen. Sobald einmal die Reaktion eingetreten ist, verdunkelt sich die Farbe der Flüssigkeit ziemlich rasch, und es beginnt nach einigen weiteren Stunden die Ausscheidung eines sehr feinpulverigen, dunkel-braunvioletten Schlammes, der sich beim ruhigen Stehen des Gefäßes über dem schwereren Natriumpulver absetzt. Nach mehreren Tagen fortgesetzten Schüttelns ist das gesamte Stilben in dieser Weise umgesetzt.

Dieses braunviolette Pulver ist das Dinatrium-Additionsprodukt des Stilbens, $C_6H_5-\overset{H}{\underset{Na}{C}}-\overset{H}{\underset{Na}{C}}-C_6H_5$, wie aus den folgenden Umsetzungen bestimmt hervorgeht.

Die Substanz wurde unter Luftausschluß mittels Äther so in eine zweite Röhre gespült, daß nur ganz geringe Mengen des Natriumpulvers mitgerissen wurden. Dann wurde zur ätherischen Suspension Wasser zugesetzt, worauf sofort Entfärbung und Lösung eintrat. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wurde die ätherische Schicht abgehoben, getrocknet und zur Trockne eingedampft; es hinterblieb *sym.* Diphenyl-äthan. Die Wirkung des Wassers besteht also in dem einfachen Ersatz des Metalls des Dinatrium-diphenyläthans durch Wasserstoff unter gleichzeitiger Bildung von Alkalihydroxyd:



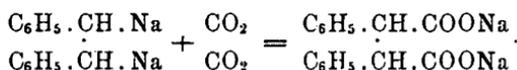
Beim Einleiten luftfreien Kohlendioxyds in eine Röhre, welche das dunkle Reaktionsprodukt und das überschüssige Natriumpulver enthielt, trat rasche Entfärbung der Flüssigkeit ein, und es verwandelte sich die dunkle Natriumverbindung allmählich in ein gelbstichig-weißes Pulver. Dieses wurde vom Natriumpulver abdekantiert und durch Zusatz von Wasser in Lösung gebracht. Die wäßrige Lösung wurde darauf im Scheidetrichter vom Äther getrennt, auf dem Wasserbade vom Äther befreit und nach dem Erkalten mit Schwefelsäure angesäuert. Es schieden sich weiße Flocken einer Substanz aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmp. 227° zeigte und sich identisch erwies mit der *sym.* Diphenyl-bernsteinsäure.

0.1016 g Sbst.: 0.2663 g CO₂, 0.0502 g H₂O.

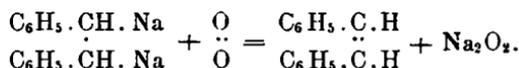
C₁₆H₁₄O₄. Ber. C 71.11, H 5.20.

Gef. » 71.48, » 5.52.

Die Reaktion verläuft also folgendermaßen:



Gegen Sauerstoff ist das Dinatrium-diphenyläthan außerordentlich empfindlich. In trockenem Zustand an die Luft gebracht, verglimmt es augenblicklich unter Ausstoßen von Stilbendämpfen. Unter Äther mit Luft in Berührung gebracht, oxydiert es sich unter Rückbildung von Stilben:



Durch Einwirkung von Jodmethyl oder von Brombenzol aus dem Dinatrium-diphenyläthan Alkylierungs- bzw. Arylierungsprodukte zu erhalten, gelang nicht. Es trat zwar in beiden Fällen augenblickliche Umsetzung ein; bei der Reaktion mit Jodmethyl entstanden aber nur Stilben und Äthan, mit Brombenzol ebenso Stilben und Biphenyl.

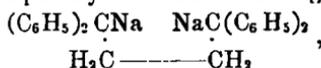
Styrol. Die Erscheinungen bei der Einwirkung von Natriumpulver auf Styrol waren anfangs ganz dieselben wie beim Stilben. Es trat bald eine rötlich-gelbe Färbung der Flüssigkeit ein, herrührend von der Bildung einer geringen Menge einer Natriumverbindung. Die Reaktion blieb aber sichtlich schon nach kurzer Zeit stehen, und selbst wochenlanges Schütteln verursachte keine Vertiefung der Färbung mehr. Bei der Untersuchung des Inhalts der Röhre zeigte sich, daß das Styrol durch die offenbar katalytische Wirkung des Natriums in glasiges Metastyrol übergegangen war, ein Polymeres, welches nicht mehr additionsfähig ist.

Symm. Tetraphenyl-äthylen. Der starken Belastung durch Phenylgruppen entsprechend, die nach unseren Erfahrungen in allen Fällen die Alkaliaddition begünstigt, tritt die Reaktion zwischen Tetraphenyl-äthylen und Natriumpulver fast augenblicklich ein, und es bildet sich eine gelbstichig dunkelrote Lösung. Durch Zersetzung der Lösung mit Wasser erhielten wir *sym.* Tetraphenyl-äthan (Schmp. 209°), ein Beweis, daß der Reaktionsverlauf ganz derselbe ist, wie beim Stilben, und daß sich Dinatrium-tetraphenyl-äthan, $(C_6H_5)_2CNa.CNa(C_6H_5)_2$, bildet.

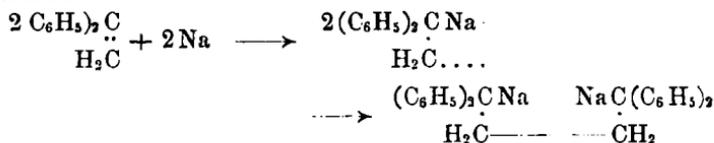
Die Metalladdition an Tetraphenyl-äthylen ist insofern bemerkenswert, als dieses Äthylen gegenüber Halogen nur geringe Additionsfähigkeit besitzt, indem es zwar Chlor noch zu binden vermag unter Bildung des ziemlich unbeständigen Tetraphenyl-dichlor-äthans, gegenüber Brom aber vollkommen reaktionslos ist.

Asymm. Diphenyl-äthylen. Die Reaktion des *asymm.* Diphenyl-äthylens in ätherischer Lösung mit Natriumpulver beginnt sofort nach der Vereinigung der Substanzen, was am Auftreten einer Rotfärbung der Flüssigkeit zu erkennen ist. Bei mehrtägigem Schütteln von 3 g des Äthylens (in 250 ccm Äther) mit ca. 10 g Natriumpulver schied sich aus der Lösung allmählich die Hauptmenge des Reaktionsproduktes als ziegelrotes Pulver aus. In einem Fall erhielten wir die Substanz auch in schönen, prismatischen Kryställchen mit starken, grünen Oberflächenglanz.

Die Reaktion verläuft hier anders, als bei den oben besprochenen Äthylenen. Das Reaktionsprodukt stellt nämlich die Dinatrium-Verbindung des Tetraphenyl-butans von folgender Formel dar:



ist also das Derivat eines Kondensationsproduktes des Ausgangsmaterials. Seine Bildung erklärt sich ganz ungezwungen in folgender Weise: Von den beiden reaktionsfähigen Kohlenstoffatomen des *asymm.* Diphenyl-äthylens, $(C_6H_5)_2C:CH_2$, ist das mit den Phenylgruppen verbundene gegenüber dem Natrium viel reaktionsfähiger; es addiert sich deshalb das monoatomare Metall zunächst an dieser Stelle. Bevor nun das zweite Kohlenstoffatom der Doppelbindung die gleiche Addition eingeht, vereinigen sich je zwei solcher primär entstehender Radikale:



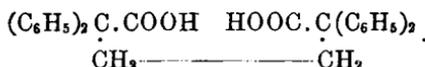
Die Konstitution der Natriumverbindung geht eindeutig daraus hervor, daß durch Einwirkung von Wasser neben Natriumhydroxyd ausschließlich 1.1.4.4-Tetraphenyl-butan entsteht, ein Kohlenwasserstoff, der auf andrem Wege bereits von Valeur¹⁾ erhalten worden ist. (Schmp. 122°.)

0.1689 g Sbst.: 0.5733 g CO₂, 0.1089 g H₂O.

C₂₈H₂₆. Ber. C 92.80, H 7.20.

Gef. » 92.57, » 7.21.

Durch Einwirkung von luftfreiem Kohlendioxyd auf die Natriumverbindung entsteht das weiße Natriumsalz der Tetraphenylbutan-dicarbonensäure,



Die Säure selbst läßt sich durch Fällen der wäßrigen Lösung ihres Natriumsalzes mittels Schwefelsäure leicht erhalten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Aceton zeigte sie den konstanten Schmelzpunkt 290°. Sie ist schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Aceton.

0.1109 g Sbst.: 0.3262 g CO₂, 0.0588 g H₂O.

C₃₀H₂₆O₄. Ber. C 80.00, H 5.80.

Gef. » 80.22, » 5.93.

In Bezug auf die Konstitution unterscheidet sich das Dinatrium-tetraphenyl-butan von den bisher besprochenen Dinatrium-Verbindungen insofern, als die beiden Metallatome sich bei ihr nicht in benachbarter Stellung befinden. Die Reaktion mit Jodalkyl kann hier also nicht unter einfacher Regenerierung der Doppelbindung zum ursprünglichen Äthylen zurückführen, und es tritt tatsächlich in diesem Fall Substitution des Metalles durch Alkylgruppen ein. Beim Zusatz von Jodmethyl zu der Verbindung erhielten wir (unter vorübergehender grünlicher Färbung) ohne Gasentwicklung Entfärbung unter Ausscheidung von Jodnatrium. Die entstandene ätherische Lösung hinterließ beim Eindampfen ein farbloses Öl, das nach eintägigem Stehen noch nicht erstarrt war, beim Übergießen mit etwas Alkohol aber sofort zu einem Krystallpulver wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, in welchem die Substanz in der Hitze leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, zeigte der Kohlenwasserstoff (flache Prismen) den Schmelzpunkt 110° und erwies sich durch die Analyse als 2.2.5.5-Tetraphenyl-hexan, CH₂.C(C₆H₅)₂.CH₂.CH₂.C(C₆H₅)₂.CH₃.

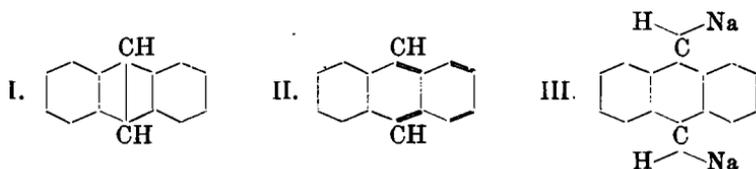
¹⁾ Bl. [3] 29, 683 [1903].

0.1638 g Sbst.: 0.5555 g CO₂, 0.1138 g H₂O.

C₃₀H₃₀. Ber. C 92.3, H 7.7.

Gef. » 92.49, » 7.77.

Anthracen. Bekanntlich kommen für die Konstitution des Anthracens zwei Strukturformeln in Betracht. Nach der einen (I) soll der Kohlenwasserstoff eine sogenannte Mesobindung enthalten, nach der andren (II) dagegen *o*-chinoide Struktur besitzen. Eine Prüfung des Anthracens auf etwaige Anlagerungsfähigkeit gegenüber Natrium-



metall schien uns geeignet, ein Kriterium für die Berechtigung der einen oder andren Formel zu geben. Denn sind doppelte Bindungen von der durch Formel II wiedergegebenen Art vorhanden, so sind sie hier mit einer Arylgruppe belastet, und man kann erwarten, daß Anlagerung von Natriummetall eintritt. Ist der mittlere Ring im Anthracen dagegen valenzchemisch gesättigt, wie die Formel I es ausdrückt, dann darf unter den schonenden Arbeitsbedingungen, unter welchen wir unsere Versuche ausführen, eine Metalladdition keinesfalls eintreten.

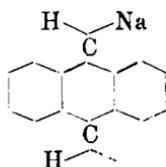
Unsere Untersuchung ergab, daß das Anthracen sogar ungewöhnlich leicht Natrium addiert unter Bildung einer tiefgefärbten Natriumverbindung der Formel III.

Mit diesem Befund steht nur die Konstitution II des Anthracens in Übereinstimmung.

Bei der Bildung des Dinatrium-dihydro-anthracens läßt sich übrigens eine recht interessante Beobachtung machen. Wenn man das reine Anthracen (3 g, suspendiert in 250 g Äther) in der gewöhnlichen Weise mit Natriumpulver schüttelt, so beobachtet man fast augenblicklich das Auftreten einer tiefblauen Färbung der Flüssigkeit. Sehr bald wird diese Färbung aber unrein, und schließlich bleibt die Flüssigkeit im durchfallenden Licht violett.

Der Übergang der ursprünglichen, rein blauen Färbung der Lösung in Violett ist, wie wir durch spektroskopische Beobachtung festgestellt haben, nicht etwa der oft zu beobachtende Übergang der Farbe einer verdünnten Lösung in diejenige einer konzentrierteren. Denn die blaue Lösung zeigt im Spektroskop drei deutliche Banden (bei λ 595–585, 569.8–549 und 511.8–485.5), während die violette Flüssigkeit ein einziges Band, und zwar an ganz andrer Stelle (λ 626–584) aufweist.

Da das Endprodukt Dinatrium-dihydro-anthracen, das Ausgangsmaterial aber Anthracen ist, so läßt sich kaum daran zweifeln, daß die blaue Phase der Bildung eines Mononatrium-Additionsproduktes entspricht, welches dreiwertigen Kohlenstoff enthält und folgendermaßen konstituiert ist:



Da dieses Zwischenprodukt mit dem Natrium schon weiter reagiert, bevor noch eine nennenswerte Menge sich gebildet hat, läßt es sich zur weiteren Untersuchung leider nicht isolieren.

In Äther ist das Dinatrium-dihydro-anthracen nur wenig löslich, so daß von 3 g Anthracen, die mit Natrium in 250 ccm Äther umgesetzt werden, der größte Teil der metallorganischen Verbindung nach der Beendigung der Umsetzung ausgeschieden ist. Die Verbindung stellt in festem Zustand ein tiefblaues Pulver dar, das ungemein sauerstoff-empfindlich ist und in trockenem Zustand an der Luft verglimmt.

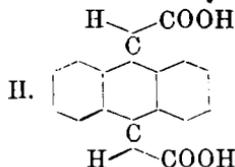
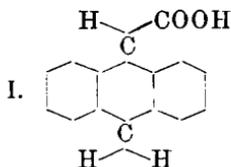
Ihre Isolierung zur Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß die konzentrierte, ätherische Lösung vom ungelösten Teil des Reaktionsproduktes und vom Natriumpulver in der für die Darstellung der Metallketyle beschriebenen Weise unter Stickstoff abfiltriert und aus dem Filtrat durch Zusatz von Gasolin die Metallverbindung gefällt wurde.

0.1404 g Sbst.: 0.0927 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Na}_2$. Ber. Na 20.58. Gef. Na 21.38.

Durch Einwirkung von Wasser entsteht aus dem Dinatrium-dihydro-anthracen in ganz glatter Reaktion das bei 108.5° schmelzende Dihydro-anthracen.

Durch Einwirkung von Kohlendioxyd läßt sich je nach den Versuchsbedingungen eine Monocarbonsäure oder eine Dicarbonsäure erhalten. Leitet man in die Suspension der metallorganischen Verbindung Kohlendioxyd nur bis zum Verschwinden der blauen Färbung ein, nimmt das Reaktionsprodukt dann mit Wasser auf und zersetzt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich ein Produkt aus, welches der Hauptmenge nach aus Dihydro-anthracen-monocarbonsäure (I) besteht. Durch Umkrystallisieren



aus heißem Eisessig unter Zusatz von etwas Tierkohle erhält man diese Säure rein in vollkommen farblosen Kryställchen vom Schmp. 208—210°. Sie krystallisiert in lanzettförmigen, glänzenden Nadeln, die leicht löslich sind in Alkohol und Methylalkohol.

0.1379 g Sbst.: 0.4051 g CO₂, 0.0686 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₂. Ber. C 80.3, H 5.3.

Gef. » 80.12, » 5.57.

Die Dihydro-anthracen-dicarbonensäure (II) wird ganz analog erhalten, wenn man längere Zeit (etwa 1—2 Stunden) Kohlendioxyd einleitet. Sie wird gereinigt durch Umkrystallisieren aus heißem Eisessig. Biessame, dünne Nadeln vom Schmp. 287—288° (Zersetzung unter Gasentwicklung). Löslich in Alkohol.

0.0949 g Sbst.: 0.2495 g CO₂, 0.0402 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₄. Ber. C 71.6, H 4.5.

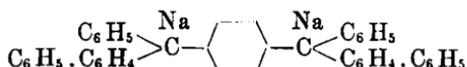
Gef. » 71.7, » 4.75.

Mit Jodmethyl entsteht aus dem Dinatrium-dihydro-anthracen nicht ein dimethyliertes Dihydro-anthracen, sondern es wird unter Entwicklung von Äthan einfach Anthracen zurückgebildet.

Diphenyl-dibiphenyl-chinodimethan. Um uns zu vergewissern, daß die bei der Erörterung der Konstitutionsfrage des Anthracens ausgesprochene Anschauung, ein arylierter chinoider Kohlenwasserstoff müsse gegenüber Natriummetall additionsfähig sein, den Tatsachen entspricht, haben wir eine solche Verbindung in den Kreis unserer Untersuchung gezogen, nämlich das Diphenyl-dibiphenyl-chinodimethan,



Die Verbindung reagierte unserer Erwartung gemäß mit Natriumpulver, und zwar bildete sich ein in Lösung prächtig blaues, in krystallisiertem Zustand herrlich fuchsin-glänzendes Natriumadditionsprodukt, dem die Konstitution:



zukommt, wie sich aus der Bildung des Natriumsalzes einer Dicarbonensäure bei Einwirkung von Kohlendioxyd ergab.

Die Diphenyl-dibiphenyl-*p*-xylylen-dicarbonensäure ist in Wasser und allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln fast ganz unlöslich, löslich in verdünnten Alkalien. Wir waren gezwungen, da wir kein Krystallisationsmittel fanden, die Reinigung so vorzunehmen, daß wir die Säure in ammoniak-haltigem Alkohol lösten und mit wäßriger Schwefelsäure ausfällten. Wie die Analysenresultate zeigten, erhielten wir die Substanz so nicht ganz rein. Immerhin lassen die

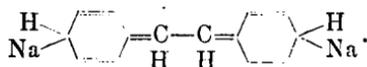
Ergebnisse der Verbrennung keinen Zweifel darüber bestehen, daß die Substanz eine Dicarbonsäure ist, die metallorganische Verbindung also ein Additionsprodukt von 2 Atomen Natrium an jedes Molekül des chinoiden Kohlenwasserstoffes darstellt.

0.1463 g Sbst.: 0.4426 g CO₂, 0.0701 g H₂O.

C₁₆H₃O₄. Ber. C 84.88, H 5.27.

Gef. » 82.53, » 5.36.

Neben der ungeheuren Luftempfindlichkeit, die nach den bisherigen Erfahrungen über metallorganische Verbindungen nicht überraschen kann, ist die am meisten auffallende Eigenschaft aller beschriebenen Körper, welche Natrium an Kohlenstoff gebunden enthalten, die ungemein intensive Färbung. Es liegt vielleicht der Gedanke nahe, um dieser Färbung Rechnung zu tragen, die Additionsprodukte insgesamt chinoid zu formulieren, z. B.



Hierzu besteht aber, wie wir glauben, doch kein genügender Grund. Denn vor allem wäre überhaupt erst zu erweisen, daß solche chinol-artigen Substanzen stark gefärbt sein würden, was durchaus nicht selbstverständlich ist. Und fernerhin macht die Tatsache, daß die Umsetzungsprodukte der Natriumverbindungen (insbesondere diejenigen mit Kohlendioxyd!) sich sämtlich von der benzoiden Form ableiten, die obige Annahme zu einer recht hypothetischen.

Wir halten deshalb an der Meinung fest, daß unsere metallorganischen Verbindungen die normalen Konstitutionen besitzen, die wir ihnen im Vorausgehenden zugeteilt haben. Und es erscheint uns der labile Bindungszustand des Alkalimetalls an den mit Arylgruppen beschwerten Kohlenstoffatomen als eine vollkommen ausreichende Erklärung für die vorhandenen Färbungen.

Wir wollen noch erwähnen, daß wir bei fast allen oben beschriebenen Metallverbindungen charakteristische Absorptionsspektren beobachtet haben, deren exakte Wiedergabe wir auf eine spätere Mitteilung verschieben müssen.

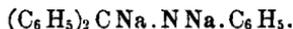
II. >C=N—.

Bei der Untersuchung der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung beschränkten wir uns vorläufig ebenfalls auf Substanzen aus der aromatischen Reihe. Auch hier trat in allen Fällen prompte Natrium-Addition ein. Die Reaktionsprodukte waren fast immer in Äther

einigermaßen löslich, so daß ihre Isolierung in anlysenreinem Zustand ohne erhebliche Schwierigkeit gelang. Wir beschränken uns hier darauf, über den Reaktionsverlauf bei zwei phenylierten Iminen zu berichten, und werden später an anderer Stelle über das Verhalten anderer Substanzen (Hydrazone, Azine usw.) noch Mitteilung machen.

Benzophenon-[phenyl-imid]. Beim Zusammentreffen einer ätherischen Lösung von Benzophenon-phenylimid mit Natriumpulver unter Stickstoff tritt zunächst eine dunkle Braunfärbung auf, die bald in ein intensives, gelbstichiges Rot übergeht. Verarbeitet man etwa 3 g des Imins in 250 ccm Äther, so bleibt das Reaktionsprodukt vollkommen gelöst und kann nach dem Abfiltrieren vom überschüssigen Natriumpulver (natürlich unter Stickstoff) durch Zusatz von Gasolin teilweise ausgefällt werden.

Analyse und chemische Umsetzungen der Natriumverbindung ergaben, daß das Benzophenon-phenylimid 2 Atome Natrium addiert unter Bildung von Dinatrium-anilino-diphenyl-methan:



In festem Zustand stellt die Substanz ein dunkelrotes Pulver dar, welches sich an der Luft augenblicklich zersetzt.

0.1266 g Sbst.: 0.0581 g Na_2SO_4 .

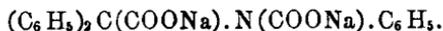
$C_{19}H_{15}NNa_2$. Ber. Na 15.18. Gef. Na 14.86.

Mit Wasser setzt sich die metallorganische Verbindung um unter Bildung von Anilino-diphenyl-methan. Die von uns erhaltene Base zeigte den Schmp. 57° (Schmp. nach Busch und Rinck¹⁾ 58°). Sie wurde identifiziert durch Herstellung ihres charakteristischen, schwer löslichen Nitrates, von welchem eine Analyse ausgeführt wurde.

0.1803 g Sbst.: 14.6 ccm N (25° , 757.5 mm).

$C_{19}H_{18}N_2O_3$. Ber. N 8.7. Gef. N 9.02.

Bei Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Lösung der roten Metallverbindung erfolgte die Abscheidung eines weißen Pulvers, welches das Dinatriumsalz einer Dicarbonsäure darstellte:



0.5722 g Sbst.: 0.1830 g Na_2SO_4 .

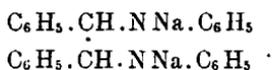
$C_{21}H_{15}O_4NNa_2$. Ber. Na 11.76. Gef. Na 10.36.

(Der Mindergehalt an Natrium erklärt sich daraus, daß die Verbindung wegen ihrer Empfindlichkeit gegenüber Wasser nicht durch Umkrystallisieren gereinigt werden konnte und im rohen Zustand analysiert werden mußte.)

¹⁾ B. 38, 1767 [1905].

Von Wasser wird die Substanz hydrolysiert und verliert die an den Stickstoff gebundene Carboxylgruppe. Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure entstand Diphenyl-anilino-essigsäure (sintert beim Erhitzen bei 168° zusammen, schmilzt bei 174.5°), welche mit konzentrierter Schwefelsäure die charakteristische Farbenreaktion (zuerst Gelbfärbung, beim Erwärmen Rotfärbung) zeigte.

Benzal-anilin. Während das Benzophenon-phenylimid in Bezug auf die Natrium-Addition sich ganz so verhält wie Stilben oder Tetraphenyl-äthylen, entspricht das Benzal-anilin dem *asymm.* Diphenyl-äthylen. Es addiert nämlich pro Molekül nur 1 Atom Natrium, und je zwei so entstehende Radikale vereinigen sich zum Dinatrium-dianilino-diphenyl-äthan:



Diese Verbindung ist in Äther verhältnismäßig leicht löslich, und man erhält bei Anwendung von 3 g Benzal-anilin in 250 ccm Äther eine klare, hellgelbe Lösung des obigen Reaktionsproduktes. Durch Zusatz von Gasolin läßt sich das Natrium-Additionsprodukt leicht als fast rein weißes Pulver ausfällen.

0.6469 g Sbst.: 0.2059 g Na₂SO₄.

C₂₆H₂₂N₂Na₂. Ber. Na 11.2. Gef. Na 10.5.

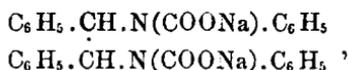
An der Luft färbt sich die Substanz zunächst augenblicklich rot und zersetzt sich dann sofort weiter, unter teilweiser Verkohlung und Entwicklung von Dämpfen, welche stark nach erhitztem Stilben riechen.

Durch Zersetzung der Lösung der Natriumverbindung mit stark verdünnter Schwefelsäure wurde das von Anselmino¹⁾ durch Reduktion von Benzal-anilin mit Aluminiumamalgam dargestellte Dianilino-diphenyl-äthan erhalten. Die Substanz krystallisierte aus Alkohol in prismatischen, schräg abgeschnittenen Platten vom Schmp. 138—139°.

0.2298 g Sbst.: 15.6 ccm N (18°, 752 mm)

C₂₆H₂₄N₂. Ber. N 7.7. Gef. N 7.88.

Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die Lösung der Natriumverbindung scheidet sich sofort das Natriumsalz einer Dicarbonsäure:



als weißes Pulver aus.

¹⁾ B. 41, 623 [1908].

0.6798 g Sbst.: 0.1961 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2\text{Na}_2$. Ber. Na 9.3. Gef. Na 9.3.

Mit Wasser wird die Verbindung rasch zersetzt. Verdünnte Schwefelsäure spaltet die Carboxylgruppen augenblicklich ab (Kohlensäure-Entwicklung) und liefert Dianilino-diphenyl-äthan.

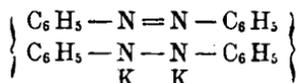
0.2112 g Sbst.: 14.3 com N (18°, 761 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2$. Ber. N 7.7. Gef. N 7.95.

III. — N = N —.

Azobenzol. Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Azobenzol mit Natriumpulver entstand eine dunkelviolettbraune, in Äther nahezu ganz unlösliche Ausscheidung. Dieses Reaktionsprodukt schien aber nicht, wie zu erwarten war, ein einfaches Natrium-Additionsprodukt zu sein; denn beim Behandeln mit Kohlensäure vollzog sich unverkennbar eine wenigstens teilweise Rückbildung von Azobenzol. Es war deshalb eine Isolierung der Metallverbindung in analysenreinem Zustand notwendig. Sie ließ sich ausführen nach der Methode, welche die Reindarstellung mancher Metallketyle ermöglicht hat, nämlich durch Umsetzung einer Lösung des Metallketyls aus Phenyl-biphenyl-keton und Kalium, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 > \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{K}$, mit Azobenzol.

Analyse und Verhalten der auf diesem Wege dargestellten Substanz zeigten, daß ein molekulares Additionsprodukt von 1 Mol. Azobenzol an 1 Mol. Dikalium-hydrazobenzol:

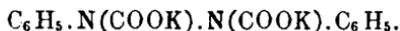


vorlag.

0.9441 g Sbst.: 0.3750 g K_2SO_4 .

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{K}_2$. Ber. K 17.68. Gef. K 17.82.

An der Luft oxydiert sich das dunkelviolette Pulver augenblicklich unter Regenerierung von Azobenzol. Durch Einwirkung von Wasser entsteht der Zusammensetzung der Verbindung entsprechend nebeneinander Hydrazobenzol und Azobenzol in molekularem Verhältnis. Leitet man Kohlendioxyd in die ätherische Suspension der Metallverbindung, so verwandelt sie sich in ein weißes Pulver, während gleichzeitig die Flüssigkeit durch Lösung des bei der Umsetzung frei gewordenen Azobenzols sich gelb färbt. Die weiße Ausscheidung stellt das Kaliumsalz der Hydrazobenzol-*N,N*-dicarbonsäure dar:



0.4747 g Sbst.: 0.2663 g K_2SO_4 .

$C_{14}H_{10}O_4N_2K_2$. Ber. K 22.48. Gef. K 25.17.

Mit Wasser löst sich dieses Salz ziemlich glatt; nach kurzem Stehen scheidet die Lösung aber infolge Abspaltung der Carboxylgruppen Hydrazobenzol aus. Bei Zusatz von verdünnter Salzsäure erfolgt diese Zersetzung der Carbonsäure augenblicklich.

IV. $>C=O$.

Über die Addition von Alkalimetall an Carbonylgruppen wurde bereits in zwei Abhandlungen berichtet. Im Gegensatz zu den Reaktionsverläufen, welche wir oben geschildert haben, vollzogen sich in den diesbezüglichen Fällen, soweit sie bis jetzt von uns eingehender studiert waren, die Additionen so, daß nicht valenzchemisch gesättigte Reaktionsprodukte entstanden, sondern Substanzen mit dreiwertigem Kohlenstoff (Metallketylen).

Da ein prinzipieller Unterschied zwischen der Carbonyl-Doppelbindung und den andersartigen Doppelbindungen kaum bestehen kann, haben wir Versuche darüber angestellt, ob sich die Carbonylgruppe in den Diarylketonen durch geeignete Versuchsbedingungen nicht dazu zwingen läßt, wie die andern Systeme von Doppelbindungen auch zwei Atome Alkalimetall aufzunehmen. Zu unserer Überraschung fanden wir, daß es sogar recht leicht gelingt, derartige vollständige Absättigung zu erreichen. Es ist nämlich nur nötig, die Diarylketone mit Natrium in seiner wirksamsten Form, also mit Natriumpulver (nicht, wie wir bis jetzt stets getan, mit Natrium- oder Kaliumstücken) längere Zeit zu schütteln. Man kann dann dank den charakteristischen Färbungen, welche auftreten, recht gut die Stufen der Reaktionsverläufe verfolgen.

Schüttelt man z. B. 2 g Benzophenon in 200 ccm Äther unter unseren üblichen Versuchsbedingungen mit 10 g Natriumpulver, so erscheint zunächst die bekannte tiefblaue Färbung von Benzophenonnatrium, $(C_6H_5)_2C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} O \\ Na \end{smallmatrix}$. Nach mehreren Stunden aber tritt an Stelle der rein blauen Färbung eine violettrote, und es bildet sich eine dunkle, in der Durchsicht rotviolette, pulverförmige Ausscheidung vom Dinatrium-Additionsprodukt des Benzophenons, dem Dinatriumbenzhydrol, $(C_6H_5)_2C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} O \\ Na \\ Na \end{smallmatrix}$.

Ganz analog verläuft die Addition bei Anwendung von Phenylbiphenylketon und von Di-biphenylketon. In diesen Fällen entsteht zuerst die blaugüne bzw. gelbstichiggrüne Färbung der

Metallketyl-Lösung; nach längerem Schütteln weicht diese aber den tiefblauen Färbungen der sich bildenden Dinatrium-Verbindungen.

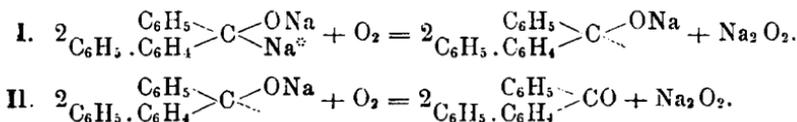
Daß die Farbänderung wirklich von erneuter Natrium-Addition herrührt und nicht etwa von Polymerisation oder Umlagerung irgend welcher Art, konnte sowohl aus dem Verlauf der Umsetzungen der sekundären Einwirkungsprodukte des Natriums (s. unten), wie auch direkt analytisch ermittelt werden.

Der Inhalt einer mit viel Natrium mehrere Tage geschüttelten Röhre, welche eine ätherische Lösung von Phenyl-biphenyl-keton enthielt, wurde unter Stickstoff filtriert. Darauf wurde die Flüssigkeit unter Ausschluß von Luft durch Erwärmen eingengt und mit trockenem Gasolin gefällt. Es schied sich ein dunkel-schwarzblaues Pulver aus.

0.7395 g Stbst.: 0.3323 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{ONa}_2$. Ber. Na 15.15. Gef. Na 14.57.

Interessant ist, daß die verschieden große Affinität der Diarylketone gegenüber dem ersten und dem zweiten Natriumatom, die uns bisher zur Annahme veranlaßt hatte, die Bindungsfähigkeit sei bereits mit der Addition des ersten Atomes überhaupt erschöpft, auch in den chemischen Reaktionen der Dinatrium-Verbindungen deutlich zutage tritt. Schüttelt man z. B. die blaue Lösung der Dinatrium-Verbindung des Phenyl-biphenyl-ketons mit Luft, so tritt vor der Entfärbung als Zwischenphase stets die intensive Grün-Färbung des Metallketyls auf, ein Zeichen, daß das in der Formel mit einem Stern bezeichnete Natriumatom dem Sauerstoff gegenüber noch reaktionsfähiger ist als das andre, an den Sauerstoff gebundene:

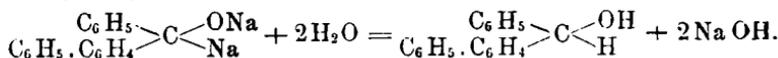


Ganz dieselbe Erscheinung beobachtet man bei der Einwirkung von Jod, die ebenfalls erst über das Metallketyl zum Keton führt.

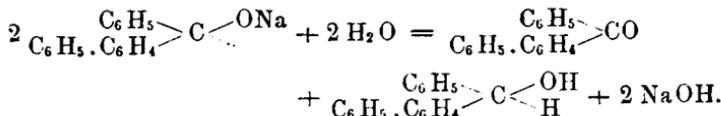
Derartige Bildung von Metallketyl bedeutet übrigens eine prinzipiell neue Bildungsweise von dreiwertigem Kohlenstoff, indem alle bisherigen Wege zum dreiwertigen Kohlenstoff als Reduktionen aufzufassen sind, dieser Weg dagegen durch Oxydation zum ungesättigten Zustand führt.

Mit Wasser und mit Kohlendioxyd reagieren die Dinatriumverbindungen der Diarylketone ganz ebenso wie die im Vorausgehenden beschriebenen metallorganischen Verbindungen. Sie liefern mit Wasser die entsprechenden Wasserstoffverbindungen, also Diarylhydrole; z. B.

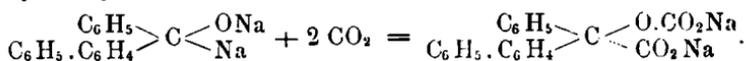
entsteht aus Dinatrium-phenyl-biphenyl-carbinol in glatter Reaktion Phenyl-biphenyl-carbinol:



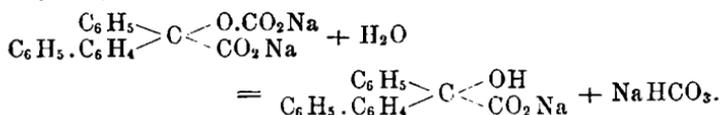
Das entsprechende Metallketyl liefert dagegen, wie schon früher gezeigt wurde, in molekularen Mengen Phenyl-biphenyl-carbinol und Phenyl-biphenyl-keton:



Bei der Einwirkung von Kohlendioxyd gibt dieselbe Dinatrium-Verbindung ein weißes Salz, zu dessen Bildung zwei Moleküle Kohlendioxyd in jedes Molekül der metallorganischen Verbindung eintreten:



In Wasser löst sich dieses Salz ohne Rückstand auf. Dabei tritt aber ein sehr rascher Zerfall ein in Natriumbicarbonat und phenyl-biphenyl-oxy-essigsäures Natrium:



Wir haben diesen Zerfall dadurch quantitativ verfolgt, daß wir die entstandene wäßrige Lösung mit Schwefelsäure zersetzten, die freiwerdende Kohlensäure austrieben, mit Kalilauge auffingen und ihre Menge bestimmten.

1.1244 g Subst. lieferten 0.1328 g CO_2 , d. i. 11.8 %. Berechnen würden sich nach obiger Gleichung 11.23 %.

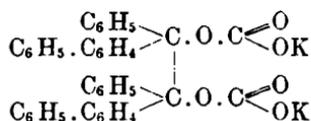
Was die Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Metallketylen betrifft, so haben Beckmann und Paul¹⁾ bereits festgestellt, daß Benzophenon-natrium durch Kohlensäure entfärbt wird und in ein gelbes Pulver übergeht, das beim Zusammenbringen mit Wasser Benzophenon abscheidet, während Benzilsäure in Lösung geht. Benzophenon und Benzilsäure entstehen dabei zu annähernd gleichen Teilen.

Wir haben den Reaktionsverlauf mit der Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium quantitativ verfolgt und Folgendes feststellen können: Die blaugrüne Lösung des Metallketyls wird beim Einleiten von Kohlensäure in kurzer Zeit entfärbt, und es bildet sich ein pul-

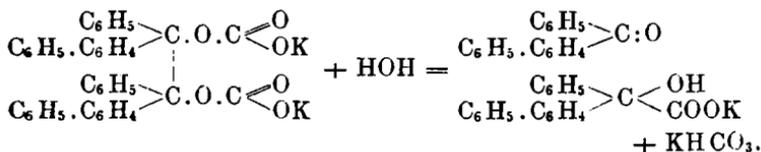
¹⁾ A. 266, 8 [1891].

veriger, weißer Niederschlag; er läßt sich nach dem Absaugen und Trocknen mit wenig kaltem Wasser fast vollständig in Lösung bringen. Nach einigem Stehen oder sofort beim Erwärmen scheidet die Lösung Phenyl-biphenyl-ke-ton aus. Die Flüssigkeit reagiert dann alkalisch und gibt auf Zusatz von verdünnter Salzsäure unter Kohlensäure-Entwicklung eine Ausscheidung von Phenyl-biphenyl-oxy-essigsäure.

Der Reaktionsverlauf ist wohl folgendermaßen zu deuten: Die zunächst durch die Einwirkung von Kohlendioxyd entstehende Ausscheidung ist ein organisches Carbonat, welches, da es farblos und luftbeständig ist, keinen dreiwertigen Kohlenstoff mehr enthalten kann. Es kommt ihm demnach die Konstitution:



zu. Der Zerfall bei der Einwirkung von Wasser ist begleitet von folgender Umlagerung:



Durch quantitative Bestimmung der beim Ansäuern freiwerdenden Kohlensäure haben wir uns davon überzeugt, daß ihre Menge dem obigen Reaktionsschema entspricht.

1.7748 g des primären Produktes lieferten 0.1308 g CO₂, d. i. 7.3 %. Die Rechnung ergibt 6.76 %.

Bei den Natrium-Additionsverbindungen des Di-biphenyl-ke-ton s liegen die Verhältnisse ganz analog. Das grüne Metallketyl liefert gleiche molekulare Mengen von Di-biphenyl-oxy-essigsäure und Di-biphenyl-ke-ton, das blaue Dinatrium-di-biphenyl-carbinol ausschließlich Di-biphenyl-oxy-essigsäure. Ebenso entsteht aus dem violetten Dinatrium-benzhydrol nur Benzilsäure.

Die Phenyl-biphenyl-oxy-essigsäure wurde zur Reinigung aus 70-prozentiger Essigsäure und dann aus 70-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Sie zeigte den Schmp. 164°.

0.1484 g Sbst.: 0.4269 g CO₂, 0.0720 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₃. Ber. C 78.92, H 5.30.

Gef. » 78.46, » 5.42.

Die Di-biphenyl-oxy-essigsäure wurde analysenrein erhalten durch zweimaliges Lösen der noch etwas alkalihaltigen Säure in Eisessig und Fällen mit verdünnter Salzsäure. Sie schmilzt bei 178—181°.

0.1278 g Sbst.: 0.3848 g CO₂, 0.0627 g H₂O.

C₇₆H₂₀O₃. Ber. C 82.08, H 5.30.

Gef. » 82.12, » 5.48.

Wie die Benzilsäure, so zeigen die beiden neuen Analoga dieser Verbindung beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure das Phänomen der Halochromie. Und zwar liegt hier ein ungewöhnlich schönes Beispiel vor für die allgemeine Regel, daß gefärbte Verbindungen bei der Beschwerung des Moleküls durch Phenylgruppen ihre Farbe vertiefen. Die Benzilsäure gibt nämlich mit konzentrierter Schwefelsäure eine rote, die Phenyl-biphenyl-oxy-essigsäure eine blaue und die Di-biphenyl-oxy-essigsäure eine grüne Lösung von hoher Farbtintensität.

Was die Färbungen der Dinatrium-Additionsprodukte der Diarylketone anlangt, so ist als interessant zu erwähnen, daß sie gegenüber den Färbungen der entsprechenden Metallketylen alle eine Farbaufhellung bedeuten. Durch die Addition des zweiten Atoms Natrium wird das blaue Benzophenon-natrium rot, das blaugrüne Phenyl-biphenyl-ke-ton-natrium blau und ebenso das gelbgrüne Di-biphenyl-ke-ton-natrium blau, ein Beweis für die enorm chromophore Wirkung des dreiwertigen Kohlenstoffes in den Metallketylen.

Die Addition von Alkalimetall an den dreiwertigen Kohlenstoff der Triarylmethyle und an den zweiwertigen Stickstoff der Spaltungsprodukte der Tetraaryl-hydrazine haben wir bereits mit positivem Erfolg in Angriff genommen. Wir bitten, uns die Bearbeitung dieses Gegenstandes sowie den weiteren Ausbau der Metalladditionen an mehrfache Bindungen für die nächste Zeit zu überlassen.

71. J. v. Braun: Über das Quecksilber-cyclopentamethylen.
(Bemerkung zu der Abhandlung der HHrn.
Siegfried Hilpert und Gerhard Grüttner.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 28. Januar 1914.)

Im Heft 1 dieses Jahrgangs der Berichte haben die HHrn. Siegfried Hilpert und Gerhard Grüttner eine Untersuchung publiziert¹⁾, in der sie gezeigt haben, daß sich 1.5-Dibrom-pentan im Gegensatz zum Äthylen- und Trimethylen-bromid mit Natriumamalgam zu einem

¹⁾ B. 47, 186 [1914].