

jodiertem Anteil auf diese Weise auch schwer durchführbar. Immerhin tritt bei Gegenwart von Wasser die Zersetzung nicht so leicht ein wie in trockenem Zustande¹⁾.

Jodierung der Acetylverbindung²⁾.

Um weitere Aufschlüsse über die Konstitution der früher beschriebenen Acetylverbindung zu erlangen, oder auch um eine Trennung der verschiedenen isomeren Verbindungen durchzuführen, wurde in der gleichen Weise wie bei der Ölfraction selbst (siehe oben) Jod und Quecksilberoxyd einwirken gelassen. Es läßt sich bei längerem Schütteln auf der Maschine die einem Atome entsprechende Jodmenge einführen. Der vom Lösungsmittel befreite Jodkörper ist sehr leicht zersetzlich, schon bei Zimmertemperatur. Er liefert, mit freiem Semicarbazid in alkoholischer Lösung gekocht, ein festes Semicarbazon, jedoch mit geringer Ausbeute. Da dieses jodhaltig war, so war im Thiophenkern noch ein nicht durch eine Alkylgruppe besetztes Wasserstoffatom vorhanden; das schließt für die diesem Anteile des Öles zugrunde liegende Thiophenverbindung ein Trisubstitutionsprodukt aus. — Die jodierte Acetylverbindung wurde ferner mit verdünnter, wäßrig-alkalischer Permanganatlösung oxydiert, was bis zur völligen Entfärbung des Permanganats (3 Mol. KMnO_4 , 24 Mol. NaOH) 3 Tage dauerte. Durch Extraktion mit Äther wurde eine sirupöse Säure erhalten (0.9 g aus 1 g Acetylverbindung). Diese lieferte 0.15 g eines in Methylalkohol schwerlöslichen, jodhaltigen Ammoniumsalzes.

213. Hans Heinrich Schlubach: Über metallorganische Verbindungen. 2. Mitteilung³⁾: Die Einwirkung des Kohlenoxyds auf Natriumalkyle.

[Aus dem Chem. Labor. der Akademie d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 8. September 1919.)

Die Reaktionsträgheit des Kohlenoxyds unter den gewöhnlichen Bedingungen des Druckes und der Temperatur ist mehrfach hervor gehoben worden. J. U. Nef⁴⁾ z. B. betont sie beim Vergleich mit anderen Verbindungen, die ein zweiwertiges Kohlenstoffatom enthalten. Noch mehr tritt sie hervor, wenn man die Eigenschaften des Kohlenoxyds mit denen der Ketene vergleicht, denen es als das monomolekulare Anhydrid der Ameisensäure zugerechnet werden darf. Von der hervorragenden und mannigfaltigen Reaktionsfähigkeit dieser Ver-

¹⁾ Vergl. V. Meyer, Thiophen-Gruppe [1888], S. 50.

²⁾ B. 48, 1822 [1915]. ³⁾ 1. Mitteilung: B. 48, 12 [1915]. ⁴⁾ A. 270, 267.

bindungen ist beim Kohlenoxyd unter den gewöhnlichen Bedingungen nichts zu finden.

Selbst den sonst so überaus reaktionsfähigen Grignardschen Verbindungen gegenüber erweist es sich träger als selbst die Kohlensäure, die glatt mit ihnen reagiert¹⁾, indem es, wie z. B. auf das Phenylmagnesiumbromid²⁾, gar nicht einwirkt oder zu komplizierten Verbindungen führt³⁾.

Es steht daher im Gegensatz zu den bisher bekannten Eigenschaften des Kohlenoxyds, wenn gefunden wurde, daß es schon bei Zimmertemperatur auf das lebhafteste von den Natriumalkylen absorbiert wird und dabei mit ihnen eine Reihe einfacher Verbindungen bildet.

Schon Wanklyn⁴⁾ hat angegeben, daß sich bei der Einwirkung des Kohlenoxyds auf ein Produkt, das wahrscheinlich Natriumäthyl enthält, Diäthylketon bildet. Um diese interessante Reaktion näher zu verfolgen, erschien es zuerst nötig, die Natriumalkyle in reiner Form zu gewinnen und ihre Eigenschaften näher kennen zu lernen. Es waren darum vor Kriegsausbruch Versuche in dieser Richtung angefangen; nachdem aber W. Schlenk⁵⁾ inzwischen die Reindarstellung der einfachsten Natriumalkyle gezeigt und ihre Eigenschaften kennen gelehrt hat, hat sich die Verfolgung dieser Arbeit erübrigt.

Schüttelt man in einer mit Kohlenoxyd gefüllten Schüttelente bei Zimmertemperatur Quecksilberalkyle mit Natrium, so wird das Kohlenoxyd auf das lebhafteste durch die gebildeten Natriumalkyle absorbiert. An einer angeschlossenen Gasbürette läßt sich die Menge des verbrauchten Gases messen, und die Umsetzung ließe sich so quantitativ verfolgen, wie es bei der Hydrierung ungesättigter Verbindungen mit Platin-Katalysatoren möglich ist, wenn nicht die Bildung der Natriumalkyle aus den Quecksilberalkylen selbst bei großem Überschuß von Natrium und sehr langem Schütteln unvollständig bliebe.

Die entstandenen Produkte wurden beim Natriumäthyl und Natriumphenyl eingehender untersucht.

Beim Natriumäthyl verläuft die Reaktion kompliziert. Neben dem Diäthylketon konnten Triäthylcarbinol und Propionsäure in geringen Mengen nachgewiesen werden. Außerdem entstehen nicht unbeträchtliche Mengen höher siedender Produkte neutraler und saurer Natur.

¹⁾ G. Schroeter, B. 36, 3005 [1903].

²⁾ Privatmitteilung H. Staudinger, durch eigene Versuche bestätigt.

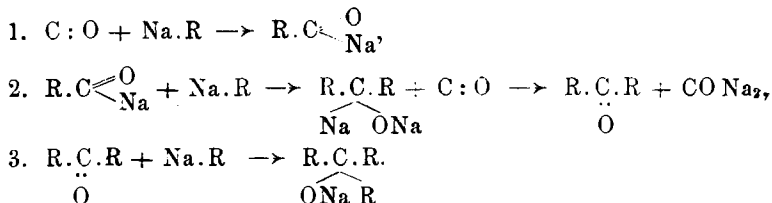
³⁾ W. Jegorowa, C. 1915, I, 1055.

⁴⁾ A. 140, 211. ⁵⁾ B. 50, 262 [1917].

Glatter verläuft die Reaktion beim Natriumphenyl. Es wurden, berechnet auf die angewandte Menge Quecksilberdiphenyl, erhalten:

Benzophenon	30 %
Triphenyl-carbinol	25 »
Benzoessäure	16 »
höher siedende Öle	15 »

Von dem Reaktionsmechanismus, der zu diesen Produkten führt, kann man sich nach den vorliegenden Beobachtungen folgendes Bild machen:



1) Das Kohlenoxyd nimmt ein Molekül Natriumalkyl auf unter Bildung eines aldehyd-artigen Körpers. Dieser ist jedoch so veränderlich, daß nach der Zersetzung mit Wasser niemals Aldehyd nachgewiesen werden konnte.

2. Durch Aufnahme eines zweiten Moleküls Natriumalkyl wird die Dinatriumverbindung des Ketons gebildet. Diese Stufe läßt sich beim Natriumphenyl leicht nachweisen, denn wenn man in eine fertige Lösung von Natriumphenyl Kohlenoxyd einleitet, färbt sich diese sogleich tiefblau unter Bildung des bekannten Benzophenon-dinatriums. Aus dieser Verbindung wird durch weiteres Kohlenoxyd das Natrium abgespalten und das Keton und daneben wahrscheinlich Kohlenoxydnatrium gebildet. Für die Anwesenheit dieser Verbindung spricht die außerordentliche Empfindlichkeit des in der Schüttelente verbleibenden, grauen Schlanmes, der sich, an die Luft gebracht, binnen kurzem bis zur Selbstentzündung erhitzt.

3. Auf das Keton wirkt ein drittes Molekül Natriumalkyl ein und bildet damit, wie schon beim Natriumphenyl bekannt¹⁾, den tertiären Alkohol.

Die Reaktion stellt somit eine neue einfache Bildungsweise von Ketonen und tertiären Alkoholen dar. Die Prüfung ihrer Anwendbarkeit auf andere metallorganische Verbindungen ist in Angriff genommen.

Versuche.

Die Reaktion wurde in einer Schüttelente vorgenommen, die außer zwei gewöhnlichen, seitwärts gerichteten Hähnen noch einen

¹⁾ Acree, Am. 29, 594.

nach oben gerichteten dritten Hahn mit Eingußgefäß und eine weite Öffnung zur Einführung der Natriumschnitzel besitzt. Diese Ente wird durch Kohlenoxyd, das durch Natronkalk, Bariumoxyd und Schwefelsäure getrocknet ist, gefüllt, die Natriumschnitzel hineingegeben und die weite Öffnung sorgfältig verschlossen. Während der eine der seitwärts gerichteten Hähne das Kohlenoxyd zuführt, ist der andere mit einer ebenfalls mit Kohlenoxyd gefüllten Gasbürette verbunden, in der das Gas durch Paraffinöl abgesperrt wird. Schließt man nun den Zuführungshahn, läßt durch den oberen Hahn das Quecksilberalkyl mit oder ohne Lösungsmittel zufließen und schüttelt, so macht sich der Eintritt der Reaktion sofort in der Gasbürette bemerkbar.

1. Natriumäthyl.

18.4 g Natrium wurden in die Ente eingefüllt, mit 100 ccm Petroläther¹⁾, Sdp. 35–40°, überschichtet, einige ccm Quecksilberdiäthyl zugegeben und geschüttelt. Die Bildung des Natriumäthyls und Absorption des Kohlenoxyds setzt langsam ein und wird bald lebhaft. Im Laufe des folgenden Tages wurden insgesamt 51.6 g Quecksilberdiäthyl zugegeben. Nach einigen Tagen verlangsamt sich die Absorption und kommt nach etwa 8-tägigem Schütteln zum Stillstand.

Der gebildete graue Schlamm wird aus der Ente mittels feuchtem Äther in einen Standzylinder gespült und zunächst 24 Stdn. stehen gelassen, da sonst die weitere Zersetzung mit Wasser explosionsartigen Charakter annimmt. Bei einiger Vorsicht gelingt dann die Zersetzung ganz glatt. Aus dem von der alkalischen Lösung abgehobenen Äther konnten durch mehrfaches Destillieren folgende Fraktionen gewonnen werden:

- | | | | |
|-----|-----|-----------|--------|
| I. | Sdp | 85–120°: | 3.7 g. |
| II. | » | 135–145°: | 2.0 ». |

Fraktion I gab mit Semicarbazid ein Semicarbazon, das nach Umkrystallisieren aus Benzol bei 135–136° schmolz und durch Mischprobe als Diäthylketon-semicarbazon erkannt wurde.

Fraktion II zeigte den charakteristischen Geruch des Triäthylcarbinols und wurde durch die Reaktion von Denigès²⁾ als tertiärer Alkohol erkannt. Da mit Phenylisocyanat kein Urethan zu erhalten war, wurde versucht, mit Diphenylketen den zugehörigen Diphenyl-essigester, $(C_6H_5)_2CH.CO.O.C(C_2H_5)_2$, zu gewinnen.

Der Alkohol wurde deshalb mit der berechneten Menge Diphenylketen in ätherischer Lösung umgesetzt und nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Ligroin in der Kälte durch Verdunstenlassen des Lösungsmittels Krystalle vom Schmp. 70–71° erhalten, deren Analyse folgende Werte ergab:

¹⁾ In Äther verläuft die Reaktion zu stürmisch.

²⁾ C. r. 126, 1043, 1277 [1898].

20.995 mg Sbst.: 61.710 mg CO₂, 15.145 mg H₂O¹⁾.

C₂₁H₂₆O₂. Ber. C 81.23, H 8.44.

Gef. » 80.16, » 8.07.

Die Ungenauigkeit der Analyse erklärt sich daraus, daß sich der [Diphenyl-essigsäure]-[triäthyl-methylester] schon beim Umkrystallisieren zersetzt und daher nicht ganz rein erhalten werden konnte.

Aus der alkalischen Lösung wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausäthern ein Säuregemisch von charakteristischem Geruch gewonnen. Die zwischen 120° und 160° siedende Fraktion konnte durch Überführung über das Chlorid in das Anilid vom Schmp. 105° als Propionsäure charakterisiert werden.

2. Natriumphenyl.

Zu 6.9 g Natrium wurde nach und nach die Lösung von 35.6 g Quecksilberdiphenyl in 300 ccm Benzol zugegeben. Die Absorption des Kohlenoxyds setzte sofort ein und verläuft unter Erwärmung äußerst lebhaft. Nach 8-tägigem Schütteln ist sie beendet.

Der graue Schlamm wird mittels Benzols in einen Standzylinder gespült und absitzen gelassen, dann die überstehende Flüssigkeit abfiltriert. Sie hinterließ nach dem Abdestillieren des Benzols 13.2 g eines öligen Rückstandes. Durch mehrfaches Behandeln mit wenig Benzol und Ligroin konnten hieraus insgesamt 3.5 g eines bei 161° schmelzenden Körpers erhalten werden, der durch Mischprobe und Überführung in das Triphenylmethan vom Schmp. 93° als Triphenyl-carbinol charakterisiert wurde.

Der ölige Rückstand gab bei der Vakuum-Destillation 4.6 g eines unter 15 mm Druck bei 155—168° siedenden Öles, das nicht zum Erstarren zu bringen war. Da die Analyse der Hauptfraktion vom Sdp.₁₅ 166—168° ergab, daß ein Gemenge von Benzophenon mit wenig Benzhydrol vorlag, wurde das Öl in alkoholischer Lösung in der Wärme mit Semicarbazid behandelt und ergab so ein Semicarbazon, das nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Benzol und Ligroin bei 164—165° schmolz und durch Mischprobe als Benzophenon-semicarbazon gekennzeichnet wurde.

Der abfiltrierte graue Schlamm wurde in Wasser gelöst. Beim Ansäuern fielen 3.7 g einer Säure aus, die nach Reinigung durch Sublimation bei 121° schmolz und durch Mischprobe als Benzoesäure identifiziert wurde.

¹⁾ Mikroanalyse von Dr. H. Weil, München.