

Zu I. Ablesung nach 24 Stdn.: [1.22 %, 20°]; 716 mm Hg (20°). — Zu II. Ablesung nach 24 Stdn.: [1.23 %, 20°]; 716 mm Hg (20°). — Zu III. Ablesung nach 24 Stdn.: [1.21 %, 20°], [1.03 %, 35°]; 719 mm Hg (22°). — Zu IV. Ablesung nach 24 Stdn.: [1.26 %, 20°], [1.08 %, 35°]; 719 mm Hg (22°).

Selbstgärung. Ablesung nach 24 Stdn.: [0.00 %, 20°]; 719 mm Hg (22°).

Aus der Übereinstimmung der Werte unter a) und b) folgt, daß Galaktose am Aufbau der Hemi-cellulosen H_3 von Flachs nicht beteiligt ist.

2. Fichte (*Picea excelsa*).

a) mittels *Schizosaccharomyces Pombe*, $p_H = 3.7$.

Angew. Subst.: 0.3476 g ³²⁾ .	I.	II.
Gef. Subst.	0.1550 g	0.1550 g
„ % Hexosen	44.88	44.88
Mittelwert: 44.88 % Hexosen.		

Zu I und II. Ablesung nach 24 Stdn.: [1.64 %, 20°], [1.43 %, 35°]; 714 mm Hg (19°).

b) mittels *Saccharomyces cerevisiae*, $p_H = 5.5$.

Angew. Subst.: 0.3226 g ³²⁾ .	I.	II.
Gef. Subst.	0.1500 g	0.1470 g
„ % Hexosen	46.50	45.57
Mittelwert: 46.03 % Hexosen.		

Zu I. Ablesung nach 24 Stdn.: [1.58 %, 20°]; 716 mm Hg (20°). — Zu II. Ablesung nach 24 Stdn.: [1.55 %, 20°]; 716 mm Hg (20°).

Aus der Übereinstimmung der Werte unter a) und b) folgt, daß Galaktose am Aufbau der Hemi-cellulosen H_3 der Fichte nicht beteiligt ist. Die Differenz der Werte unter a und b beträgt 2.5 %, liegt demnach innerhalb der für die Gärmethode ermittelten analytischen Fehlergrenze (vergl. S. 264I).

423. Aristid v. Grosse: Über Rubidium- und Caesium-alkyle.

[Aus d. Anorgan.-chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

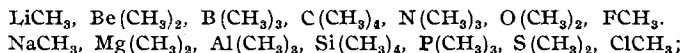
(Eingegangen am 8. Oktober 1926.)

Während alle Elemente, außer den Edelgasen, Halogenide oder Oxyde bilden, existieren Alkylverbindungen nur von ungefähr einer Hälfte der Elemente. Vor kurzem¹⁾ wurde die Fähigkeit, typische „Elementalkyle“²⁾ zu bilden — fußend auf der Regelmäßigkeit und großen Periodizität in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften, insbesondere der Valenz —, mit dem normalen Elektronenbau der alkylbildenden Elemente in Zusammenhang gebracht.

³²⁾ Unter Berücksichtigung des Asche-Gehalts. Die zur Analyse verwandte Substanz, die der Hemi-cellulosen-Fraktion I (vergl. B. 58, 1401, Abschnitt III, 3 [1925]) entstammt, ergab 2.6 % unhydrolysierbare Anteile.

¹⁾ A. v. Grosse, Z. a. ch. 152, 133 [1926].

²⁾ Als typische „Elementalkyle“ werden Verbindungen von der Formel $E_R y$, wo y die höchste Alkylvalenz bedeutet, bezeichnet. Als Beispiele mögen die folgenden Reihen angeführt werden:



siehe auch l. c., S. 137.

Auf Grund der Eigenschaften der wenig elektronenaffinen Alkylgruppen wurde angenommen, daß sie, im Gegensatz zu den Halogenen und Sauerstoff, sich nicht mit allen auch energetisch tiefer liegenden Valenz-Elektronen zu gleich stabilen Bindungen kuppeln können, und, fußend auf der Bohrschen Theorie des Periodischen Systems³⁾, wurde abgeleitet⁴⁾, daß nur: Diejenigen Elemente, bei denen alle Valenz-Elektronen auf Bahnen von der gleichen Hauptquantenzahl laufen (oder einer Schale angehören) — typische Elementalkyle geben; die anderen Elemente, bei denen diese Bedingung nicht erfüllt ist (nach Bohr Sc—Ni, Y—Pd, La—Pt und Ac—U), sind dazu nicht befähigt⁵⁾.

Von diesen letzteren, im Bohrschen Periodischen System „eingerahmten“ Elementen (siehe z. B. Fig. 3 in B. 56, 1510 [1923] oder Fig. 4 in Z. a. Ch. 152, 144 [1926]), bei denen die Valenz-Elektronen auf verschiedenschaligen Bahnen kreisen, können Alkylhydroxyde, -Salze und Radikale existieren. Der erste und deshalb sehr interessante Vertreter solcher Radikale ist das vor kurzem von F. Hein⁶⁾ isolierte, unbeständige, leuchtend orangegelb gefärbte Chromtetraphenyl, welches sich in Wasser unter Hydroxyd-Bildung sofort löst. Seine Eigenschaften, die den Tetraalkyl-ammonium-Radikalen —NR₄ (die in ihrem Bau ebenfalls von den normalen NR₃ abweichen) auffallend ähneln, zeigen deutlich, daß bei diesem ersten Metallalkyl der „eingerahmten“ Elemente besondere Valenz-Verhältnisse herrschen.

Nach dieser Gesetzmäßigkeit war die Existenz von typischen Rubidium-, Caesium-, (Eka-caesium-) und Erdalkalimetall-alkylen, außerdem (was schon aus einer alten, bekannten Regel von Mendelejeff⁷⁾ folgt) von Gold, Gallium, Indium, Thallium, Polonium und Eka-jod-Verbindungen vorauszusagen⁸⁾.

In dem Bestreben, diese Theorie zu stützen, wurde mit Erfolg versucht, die noch nicht bekannten Rubidium- und Caesium-alkyle darzustellen.

Hackspill hat, wahrscheinlich als einziger, im Laufe seiner ausgedehnten Studien über die Alkalimetalle, auch gelegentlich versucht, rubidium- und caesium-organische Verbindungen zu gewinnen. Bei der Einwirkung von Caesium (auch Rubidium) auf Benzol erhielt er ein dem „Kalium-benzol“ ähnliches Produkt, welches er als „boue noire“ be-

³⁾ vergl. hierzu die Darstellungen von A. Sommerfeld in seinem Buch: „Atombau und Spektrallinien“, IV. Aufl., S. 179—197; s. auch W. Pauli in „Handbuch der Physik“ Band XXIII, S. 186—196.

⁴⁾ A. v. Grosse, l. c., S. 145.

⁵⁾ Da die Elementhydride, wegen ihrer ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften als Anfangsglieder in der Reihe der Elementalkyle betrachtet werden können (vergl. Hantzsch, B. 58, 612 [1925], A. v. Grosse, B. 58, 1342 [1925]), gilt die Beziehung, unter Berücksichtigung der besonderen Eigenschaften des Wasserstoffs (z. B. Fähigkeit zur Bildung von „Legierungen“ und Absorptionsverbindungen) auch für sie, allerdings weniger streng. Danach sind typische Hydride von Be, Mg und Al zu erwarten, und in ihren Eigenschaften würden sie das Band zwischen den salzartigen und flüchtigen Hydriden (siehe Paneth und Rabinowitsch, B. 58, 1145 [1925]) bilden, ähnlich wie die Alkylide dieser Metalle die Brücke zwischen den salzähnlichen und gewöhnlichen Elementalkylen darstellen. Den Eigenschaften ihrer Alkylverbindungen entsprechend, wird das Mg ein weißes, festes, sich bei höherer Temperatur zersetzendes Hydrid bilden, während das Aluminiumhydrid wahrscheinlich eine niedrigsiedende, polymerisierte, selbstentzündliche und sehr wasser-empfindliche Flüssigkeit darstellen wird. Bei Gelegenheit soll auf die hier erörterten Fragen näher eingegangen werden.

⁶⁾ F. Hein u. W. Eißner, B. 59, 362 [1926].

⁷⁾ siehe z. B. seine „Grundlagen der Chemie“, 4. Aufl. (russ.), S. 680.

⁸⁾ A. v. Grosse, l. c., S. 146.

schrrieb und welcher er die Formel CsC_6H_5 zuerteilte, obwohl es mit Wasser kein Benzol, sondern Diphenyl gab⁹⁾. Die Untersuchungen Schlenks über das Lithium- und Natrium-phenyl¹⁰⁾, insbesondere aber sein Beweis der Nicht-Existenz eines Kaliumbenzols¹¹⁾ (welches ein Gemenge von K, C und $C_6H_5 \cdot C_6H_5$ darstellt) beweisen ohne Zweifel, daß die Hackspillsche Verbindung kein Caesium-phenyl war.

In Analogie zu den besonders von W. Schlenk und seinen Mitarbeitern in bekannten Arbeiten weiter erforschten natrium-¹²⁾ und kalium-organischen¹³⁾ Verbindungen konnten tief gefärbte und farblose einfache Rubidium- und Caesium-alkyle isoliert werden.

Das Rubidium- und Caesium-triphenylmethyl bildet, ebenso wie die Kaliumverbindung, ein sehr reaktionsfähiges, dunkelrotes Pulver, welches sich mit tief blutroter Farbe in Äther löst. Vollständigkeithalber wurde auch das Lithium-triphenylmethyl dargestellt. In seinen Eigenschaften weicht es von den anderen, ähnlich den übrigen Lithium-alkylen, etwas ab; es ist orangerot gefärbt und bildet ein schön krystallisierendes, beständiges, in Äther bedeutend lösliches Ätherat.

Vergleicht man die interessanten, sehr reaktionsfähigen und luftempfindlichen, von E. Krause¹⁴⁾ entdeckten und mit H. Polack¹⁵⁾ weiter erforschten Additionsverbindungen von Bortriphenyl mit Alkalimetallen:

$B(C_6H_5)_3, Li$ bildet ein Ätherat — lange, grünelbe Pyramiden, in Äther wesentlich leichter löslich als die anderen.

$B(C_6H_5)_3, Na$ bildet ein Ätherat — orangegelbe Nadeln, löslich in Äther.

$B(C_6H_5)_3, K$

$B(C_6H_5)_3, Rb$

$B(C_6H_5)_3, Cs$

} feinkrystalline, gelbe Pulver, wenig löslich in Äther; Ätherate unbeständig

mit der vollständigen Reihe der Triphenylmethyl-Verbindungen:

$C(C_6H_5)_3Li$ bildet ein Ätherat — lange, orangerote Stäbchen, in Äther bedeutend leichter löslich als die anderen.

$C(C_6H_5)_3Na$ rote Krystalle, löslich in Äther.

$C(C_6H_5)_3K$

$C(C_6H_5)_3Rb$

$C(C_6H_5)_3Cs$

} blutrote Pulver, in Äther wenig löslich, beständige Ätherate unbekannt,

so zeigt sich die schon von E. Krause (l. c.) hervorgehobene Ähnlichkeit (trotz der verschiedenen Bindungsart der Metalle) der beiden Reihen in noch größerem Maße.

Als Vertreter der einfachen farblosen Alkylide sind vorerst, nach einer schon vor 60 Jahren von Wanklyn¹⁶⁾ zur Gewinnung von Natrium-äthyl gebrauchten Methode, das Rubidium- und Caesium-äthyl (RbC_2H_5 bzw. CsC_2H_5), als Additionsverbindungen mit Zinkäthyl, dargestellt worden. Die salzähnlichen, weißen, krystallisierten Körper^{16a)} bilden sich aus Zinkäthyl und den elektropositivsten der Alkalimetalle viel rascher als die

⁹⁾ A. ch. [8] 28, 653—657 [1913].

¹⁰⁾ W. Schlenk u. Johanna Holtz, B. 50, 262 [1917].

¹¹⁾ W. Schlenk u. H. Meyer, B. 46, 4060 [1913].

¹²⁾ B. 47, 473, 1664 [1914], 49, 608 [1916], 55, 2285 [1922].

¹³⁾ B. 47, 1664 [1914]; Ziegler, B. 56, 1740 [1923]; Ziegler u. B. Schnell, A. 437, 227 [1924]; siehe auch Hanriot und St. Pierre, Bl. [3] 1, 774 [1889].

¹⁴⁾ B. 57, 216 [1924].

¹⁵⁾ B. 59, 777 [1926].

¹⁶⁾ Proc. Roy. Soc. 93, 41 [1858]; A. 108, 67 [1858].

^{16a)} Auch elektrochemisch ist es zu erwarten, daß diese Körper und ihre Analoga sich salzähnlicher als alle anderen Alkylide verhalten werden.

Natrium-Verbindung; ebenso wie diese sind sie sehr empfindlich gegen Sauerstoff, Wasser und Kohlendioxyd und auch sonst sicherlich reaktionsfähiger als alle anderen Metallalkyle.

Nachdem die erwartete Analogie im Verhalten der tiefstehenden Metalle der Alkaligruppe gegen Alkylreste mit den Anfangsgliedern experimentell bestätigt wurde, ist die Existenz von entsprechenden, arylierten, tief gefärbten (auch beim Magnesium) und einfachen, farblosen Dialkylverbindungen der Erdalkalimetalle kaum noch zu bezweifeln.

Beschreibung der Versuche.

Da eine bequeme Herstellungs-Möglichkeit der Alkalimetalle eine Vorbedingung für die Ausführung der folgenden Versuche ist, soll hier die

Darstellung von Rubidium- und Caesium-Metall genauer beschrieben werden.

Zur Gewinnung der Metalle wurde das elegante Verfahren von Hackspill¹⁷⁾ angewandt. Die Apparatur konnte noch vereinfacht werden, so daß die Metalle billig¹⁸⁾ und ohne Mühe in ein paar Stunden dargestellt werden können.

Gebraucht wurde die in Fig. 1 gezeichnete Apparatur, die aus schwer schmelzbarem Jenaer Glase geblasen wurde und zweckmäßig die angegebene Größe hat. Als Vorlage für die flüssigen Metalle dient das größere (etwa 15 cm lange), dickwandige, unten etwas verjüngte Reagensglas C, welches mit passenden (vorher gewogenen und

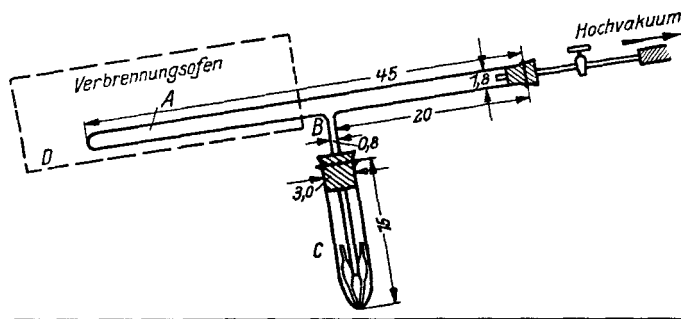


Fig. 1. Längen in cm.

mit Ätztinte numerierten) Ampullen beschickt und mit Hilfe eines guten Gummistopfens auf das Rohr B aufgesetzt ist (das Rohrende soll nicht höher als etwa $\frac{1}{2}$ cm über der Metalloberfläche enden). Das offene Ende des Reaktionsrohres A trägt einen Gummistopfen mit Glashahn-Rohr, welches über ein Manometer an eine Hochvakuum-Pumpe geschaltet ist (angewandt wurde eine Volmer-Pumpe, mit einer 3—4-mm-Ölpumpe als Vorvakuum). D ist ein gewöhnlicher kleiner organischer Verbrennungssofen.

¹⁷⁾ Bl. [4] 9, 446 [1911].

¹⁸⁾ Da der hohe Handelspreis dieser Alkalimetalle (z. B. Rb (Kahlbaum) 29 Mk. pro Gramm, Cs noch etwas mehr) ihre Anwendung zu Untersuchungen wohl am meisten hinderte, können die folgenden Angaben von Interesse sein. Der Selbstkostenpreis der mit Hilfe dieser Apparatur dargestellten Metalle beträgt für 1 g Rb 1.50 Mk. (einschl. Apparatur, aus RbCl (Kahlbaum) 10 g = 5 Mk.) und 1 g Cs 1.55 Mk. (aus CsCl (Poulenc Frères) 10 g = 7.50 Mk.).

Die Darstellung selbst geschieht in folgender Weise: Das (in einer Platinschale) geschmolzene Chlorid (15–20 g; gebraucht wurde RbCl von Kahlbaum, CsCl von Kahlbaum und Poulenc Frères) wurde schnell gepulvert, mit der nötigen Menge fein geraspelttem Calcium (aus dem Stangenmetall Kahlbaum; 10 g Ca auf 15 g RbCl bzw. 20 g CsCl) gemischt, in das trockne Reaktionsrohr eingefüllt und mit einer kleinen Menge Calciumspäne überschichtet. Nach dem Einsetzen der Gummistopfen (die zweckmäßig mit Vakuum-Hahnfett geschmiert sind) wird die Apparatur evakuiert; die letzten Spuren Feuchtigkeit (die die Tropfenbildung und das Herunterfließen des Metalls im Ansatzrohr erschweren) werden durch Fächeln mit einer Flamme entfernt. Sobald das Hochvakuum konstant ist, wird der Verbrennungsofen angezündet und das Rohr langsam zur Rotglut (aber nicht bis zum Erweichen des Glases) erhitzt. Es destilliert dann das Metall regelmäßig ab und fließt in blanken Tropfen in die Vorlage. Nach der Destillation (die etwa 3–4 Stdn. dauert) läßt man im Vakuum erkalten und langsam, nicht stoßweise, reinen Stickstoff einströmen, damit das flüssige (nötigenfalls mit der Handwärme geschmolzene) Metall gleichmäßig und ohne zu spritzen die Ampullen füllt: geringe Verunreinigungen, die durch Spuren von Luft verursacht werden, bleiben dabei als schwarze Häute an der Glaswand haften. Die Ampullen werden zugeschmolzen¹⁹⁾ und mit den abgezogenen Spitzen zurückgewogen; auf diese Weise können Metallmengen auf 1 (bis 0.5) mg genau abgewogen werden.

Ausbeute: beim Cs (in den gewogenen Ampullen berechnet) 75–80% der Theorie, beim Rb etwas weniger.

Das Jenaer Glas wird sehr wenig angegriffen, so daß die Apparatur mehrere Male benutzt werden kann. Zur Erzielung höherer Ausbeuten oder Gewinnung gas-freier Metalle ist die ursprüngliche Apparatur von Hackspill²⁰⁾ oder das neue komplizierte Azid-Verfahren von Suhrmann²¹⁾ wahrscheinlich vorteilhafter.

Die Darstellung der Amalgame geschieht gefahrlos nach der folgenden Methode: Eine mit Alkalimetall gefüllte Ampulle wird mit Hilfe eines dünnen Drahtes und eines Gummistopfens mit Glashaken (welcher axial verschiebbar ist) in einem 250 ccm, mit reinem Stickstoff gefülltem, Jenaer Destillierkolben nicht weit über dem Boden aufgehängt. Man kneift nun die Capillarspitzen ab, erwärmt den Kolben etwas und evakuiert vorsichtig mit Hilfe eines Dreiwegehahnes, bis das Metall fast vollständig herausgeflossen ist, und füllt dann wieder mit Stickstoff. Unter Durchleiten des Stickstoffes vertauscht man den Glashaken-Gummistopfen mit einem anderen, welcher einen kleinen Tropftrichter hält. Man erhitzt den Kolben in einem Paraffinbad auf ca. 100–120°, leitet den Stickstoff (zwecks Druck-Ausgleichs) mit Hilfe eines T-Stückes (welches zwischen Kolben und Dreiwegehahn eingeschaltet war) in die Luft und läßt durch den Tropftrichter, am Anfang tropfenweise, die nötige Menge Quecksilber (Kahlbaum) zufließen. Das Amalgam bildet sich sofort und in gefahrloser Weise; man schüttelt ordentlich um und läßt, nachdem alles zugegeben worden ist, erkalten. Zur Überführung in ein anderes Gefäß gibt man absol. Äther hinzu, welcher insbesondere das Haften an der Wandung verhindert.

¹⁹⁾ Empfehlenswert ist hierbei die Anwendung dickwandiger Capillaren.

²⁰⁾ l. c. ²¹⁾ Suhrmann und Clusius, Z. a. Ch. **152**, 52 [1926].

Gefärbte Alkylverbindungen.

Die Darstellung der unten beschriebenen Verbindungen wurde in zugeschmolzenen Glasapparaten nach der bekannten Schlenkschen Arbeitsmethodik²²⁾ durchgeführt.

Die Einwirkung von Rubidium- und Caesium-amalgam auf Triphenyl-methylchlorid vollzieht sich weitgehend analog der von Schlenk²³⁾ beschriebenen Umsetzung mit Natrium-amalgam. Ebenso wie dort, geht die Reaktion in zwei Stufen vor sich, indem sich zuerst das freie Radikal bildet, welches dann 1 Atom Alkalimetall addiert (z. B. $(C_6H_5)_3C + Rb \rightarrow (C_6H_5)_3C.Rb$), unter Bildung von Rubidium- und Caesium-triphenylmethyl. Die tief blutroten Lösungen, sowie die festen pulvrigen Produkte, ähneln sehr der Kalium- und Natriumverbindung. Unter absolutem Luft-Ausschluß getrocknet, lösen sie sich in Äther wieder auf. Von Luft und Wasser werden sie sofort entfärbt. Die Darstellung, besonders der Caesium-Verbindung, gelingt nicht immer. Nimmt man verd. Chlormethan-Lösungen (z. B. beim Rb 1 g in 350–400 ccm Äther), so erscheint zwar die dunkelrote Farbe der Metallverbindung auf kurze Zeit, verschwindet aber beim Schütteln, ohne wiederzukehren. Die folgende Vorschrift führt beim Rubidium-triphenylmethyl zum Ziel. 1 Mol. Triphenylmethylchlorid (das in allen Versuchen gebrauchte Präparat war mehrmals aus Benzol-Äther umkrystallisiert und über P_2O_5 aufbewahrt; es war schneeweiß und schmolz bei 111^0 [unkorr.]) wird in absol. Äther (Kahlbaum, über Natrium destilliert) bis zur Konzentration 2 g auf 100 ccm gelöst und in einer 50–30 ccm (je Kugel) E. Krauseschen Zwei-Kugel-Apparatur²⁴⁾ mit einem 5 Mol. (= 2.5-mal Theorie) Rubidium enthaltendem, blankem 2-proz. Amalgam 1–2 Stdn. geschüttelt. Nach der Umsetzung läßt man die Lösung sich klären, dekantiert vorsichtig in die zweite reine Kugel über, engt ein, wäscht mit etwas Äther nach, evakuiert dann die ganze Apparatur (bis der gesamte Äther abdestilliert ist) und schmilzt ab. Als Beispiele mögen die folgenden Versuche angegeben werden.

1. 0.836 g Rb und 42.0 g Hg mit 0.550 g $C(C_6H_5)_3Cl$ in 25–30 ccm Äther geschüttelt,
2. 0.340 g „ „ 17.0 g „ „ 0.224 g „ „ 12 ccm „ „ „
3. 0.440 g „ „ 22.0 g „ „ 0.284 g „ „ 14 ccm „ „ „

Das so gewonnene Rubidium-triphenylmethyl enthält wahrscheinlich noch freies Triphenylmethyl, denn nach der Zersetzung mit Wasser unter Luft-Ausschluß konnte neben Triphenyl-methan (löslich in Alkohol; Schmp. 92.5^0 ; Mischprobe mit reinem Triphenyl-methan keine Depression) eine bei ca. 180 – 186^0 schmelzende, in Benzol schwer lösliche, organische Verbindung gewonnen werden, welches vielleicht das (bei der Aufarbeitung entstandene) Peroxyd des Radikals darstellte. Es ist möglich, daß die Alkalimetalle mit großem Atomvolumen, ähnlich dem Jod²⁵⁾ in der Reihe der Halogene, sich mit dem freien Radikal nur bis zu einem Gleichgewichts-Zustande $MeR \rightleftharpoons Me(Hg) + R$ umsetzen. Spätere Untersuchungen müssen diese Frage entscheiden.

²²⁾ siehe den Aufsatz von W. Schlenk in Houben-Weyl: „Die Methoden der organ. Chemie“, II. Aufl., Band IV, S. 958–978.

²³⁾ Schlenk und Markus, B. 47, 1664 [1914]; Schlenk und Ochs, B. 49, 608 [1916].

²⁴⁾ E. Krause und Polack, B. 59, 777 [1926].

²⁵⁾ M. Gomberg, B. 35, 1827 [1902].

Die Gewinnung des Caesium-triphenylmethyls geschieht am bequemsten mit Hilfe einer Drei-Kugel-Apparatur. Man nimmt zweckmäßig größere Mengen und einen Überschuß (etwa 7 Mol. Cs auf 1 Mol. Chlorid) von 1–2-proz. Caesium-amalgam und gießt in kleinen Portionen die Chlorid-Lösung aus der zweiten Kugel hinzu, schüttelt bis zur vollständigen Umsetzung, dekantiert in die dritte, reine Kugel und wiederholt dies, solange das Amalgam reagiert.

Während bekanntlich Natrium-Metall das Triphenylmethyl katalytisch in Benzhydryl-tetraphenylmethan umwandelt und damit nicht weiter reagiert²⁶⁾, vermag das reaktionsfähigere Caesium eine caesium-organische Verbindung zu geben.

In einem T-Rohr wurde unter Stickstoff eine Ampulle mit 35.3 mg Caesium (ca. 4 Mol.) und 20.0 mg Triphenyl-chlor-methan (1 Mol.) in etwa 10 ccm absol. Äther zusammengebracht, die Ampulle zerschlagen, das Rohr evakuiert und zugeschmolzen. Das Rohr wurde geschüttelt, bis sich das Caesium in ein feines Pulver verwandelt hatte, und dann sich selbst überlassen. Es bildete sich eine gelbe Lösung, aus welcher sich allmählich weiße Flocken abschieden; nach einem Tage entstand ein tief braunroter Niederschlag einer caesium-organischen Verbindung, und die Lösung hatte eine orangefarbene, von der tief-blutroten Caesium-triphenylmethyl-Lösung abweichende Färbung angenommen. Mit Wasser, unter Luft-Ausschluß, reagierte die Verbindung augenblicklich unter Entfärbung. Das Caesiumhydroxyd wurde titriert (= 1.95 ccm n_{10} -H₂SO₄) und entsprach 25.9 mg Caesium. Die Differenz mit der Einwage (= 9.4 mg Cs) spricht für eine quantitative Chlor-Abspaltung vom Triphenylmethylchlorid (Theorie: CsCl bzw. Cs aus 20.0 mg C(C₆H₅)₃Cl = 9.5 mg). Die organischen Hydrolysen-Produkte konnten wegen Mangels an Material nicht identifiziert werden.

Es bildet sich hiernach aus dem Chlorid das freie Radikal, welches vom Caesium, wahrscheinlich analog dem Natrium, kondensiert wird. Das Kondensationsprodukt wird dann vom Caesium, im Gegensatz zum trägeren Natrium, unter Bildung von Caesiumalkylen gespalten.

Lithium-triphenylmethyl.

Ähnlich den einfachen Lithium-alkylen²⁷⁾ unterscheidet sich auch das Lithium-triphenylmethyl von den entsprechenden Verbindungen der übrigen Alkalimetalle.

Aus den ätherischen, dem roten Blutlaugensalz ähnlich gefärbten Lösungen krystallisiert das Ätherat des Lithium-triphenylmethyls in schönen, langen (bis 2 cm), spitzen Stäbchen, die in Äther reichlich löslich sind. Sie besitzen eine orangefarbene, leuchtende Farbe; bei einer Abkühlung auf -180° tritt kaum eine Farbenveränderung ein. Im Hochvakuum erwärmt (1 Stde. auf 90°), verliert es seinen Äther und verwandelt sich in das nicht glänzende, matte, hell gefärbte Pulver der äther-freien Verbindung. Diese löst sich wieder leicht in Äther zu der charakteristischen, viel heller als die der übrigen Alkalimetallverbindungen gefärbten Lösung.

Die Darstellung wird ähnlich den anderen Verbindungen in 200 ccm fassenden Zwei-Kugel-Gefäßen ausgeführt. Zu 1 Mol. Chlormethan, in absol. Äther gelöst (Konzentration 1 g in 30 ccm), werden gewöhnlich 6 Mol. Lithium in Form eines 0.5-proz. Amalgams zugegeben.

²⁶⁾ Schlenk und Markus, B. 47, 1664 [1914].

²⁷⁾ Schlenk und Johanna Holtz, B. 50, 262 [1917].

Beispiel: 4.65 g Triphenyl-chlor-methan in 140 ccm Äther gelöst und mit einem Amalgam aus 0.70 g Lithium (Poulenc Frères) und 140 g Quecksilber (Kahlbaum) geschüttelt.

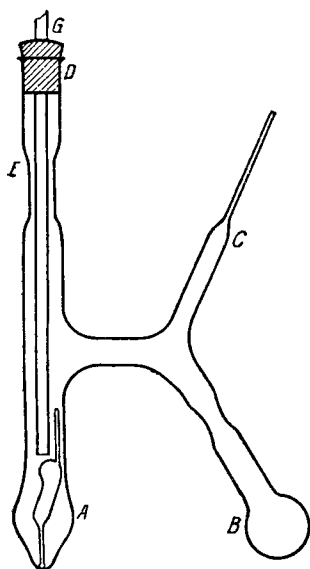
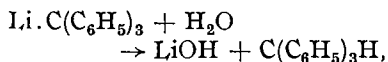


Fig. 2. Maßstab 1:4.

Am Quecksilber bilden sich sofort hellgelbe Streifen, und beim Schütteln färbt sich die Lösung bald rot. Nach einiger Zeit fällt gewöhnlich aus der übersättigten Lösung ein orangeroter Niederschlag aus. Man läßt absitzen, dekantiert die klare Lösung in die zweite reine Kugel ab und engt langsam ein. Der überdestillierte Äther löst einen Teil des ausgefallenen Niederschlages wieder auf; man gießt ab und wiederholt die beschriebenen Operationen, bis fast alles in die zweite Kugel übergeführt worden ist. Zum Schluß wäscht man die schönen Krystalle etwas mit Äther aus.

Mit Wasser, unter Luft-Ausschluß, gibt Lithium-triphenylmethyl, entsprechend der Gleichung:



reines Triphenyl-methan; die aus heißem Alkohol krystallisierenden,

flachen, weißen Blättchen dieses Kohlenwasserstoffes schmolzen nach der ersten Krystallisation scharf bei 92.5°.

0.7475 g Subst. (im Hochvakuum bei 90° 1 Stde. entäthert): 27.25 ccm n_{10} -LiOH (mit n_{10} -H₂SO₄ titriert).

LiC₁₉H₁₅ (250.04). Ber. Li 2.77. Gef. ²⁸⁾ Li 2.53.

Das Präparat war halogen-frei.

1.254 g des Ätherates verloren bei 90° im Hochvakuum 0.507 g Äther, entspr. 2.28 Mol: Li · C(C₆H₅)₃, 2(C₂H₅)₂O.

Die einfachen Alkylverbindungen.

Die folgenden Versuche wurden mit Hilfe der in Fig. 2 gezeichneten dickwandigen „K-Röhren“ ausgeführt. Zur Umsetzung wurde das Metall sowie das Zinkäthyl (Kahlbaum) in gewogenen (am Buckel leicht zerbrechlichen) Buckel-Ampullen (Fig. 3) in den Teil A des K-Rohres hineingebracht, die Luft durch reinen (von C einströmenden) Stickstoff verdrängt und dann die Ampullen mit dem, im Stopfen D leichtbeweglichen (am Ende scharfkantigen) Glasstab G zertrümmert. Die Reaktion setzt sofort ein. Sobald diese nachläßt, wird der Glasstab bis zum Stopfen herausgezogen, und das Rohr bei der Verjüngung E abgeschmolzen. Nach dem Erkalten wird durch C, bis zum Sieden des Zinkäthyls, evakuiert und dann auch an dieser Stelle abgeschmolzen.

Rubidium-äthyl.

Zur Darstellung wurden Ampullen mit 0.50 g Rubidium und 4.0 g Zinkäthyl zusammengebracht. Das aus der zertrümmerten Ampulle heraus-



Fig. 3.

M: 1:3
bis 1:2

²⁸⁾ An die Genauigkeitsgrenzen der Analysen dieser außerordentlich luft-empfindlichen Körper können nicht die gewöhnlichen Anforderungen gestellt werden; vergl. W. Schlenk und J. Holtz, B. 50, 267 [1917].

fließende Metall reagiert sofort unter Wärme-Entwicklung mit dem Zinkäthyl und bedeckt sich dabei mit Zinkschlamm. Es bilden sich bald 2 Schichten. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch etwa 1 Stde. auf 60° erhitzt (während die andere Kugel gekühlt wird). Durch vorsichtiges Neigen werden die beiden Schichten in die reine Kugel B übergossen. Ein Teil des Zinkäthyls wird nach A zurückdestilliert und damit der Zinkschlamm und die Glas-Splitter nachgespült. Beim Einstellen in eine Kältemischung krystallisiert die Doppelverbindung von Rubidiumäthyl mit Zinkäthyl, $\text{Rb} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ausgehend von Keimzentren in weißen, zu Büscheln und Fächern vereinigten Prismen aus. Die Verbindung schmilzt (in Gegenwart von etwas Zinkäthyl) bei 70–75°.

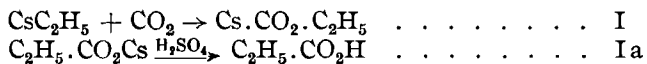
Vor der Analyse wurde die Capillare bei C unter Stickstoff abgebrochen und der Überschuß von Zinkäthyl bei 75° (im Paraffin-Bad) und 15 mm Druck abdestilliert und nach Stickstoff-Einlaß die Kugel B abgeschmolzen. Zur Analyse selbst wurde der obere Teil der Kugel unter Benzol abgesprengt, die Benzol-Lösung der Verbindung vorsichtig mit Alkohol zersetzt, wobei sich unter bedeutender Gas-Entwicklung Rubidium- und Zinkhydroxyd bildeten.

0.3757 g Sbst.: 15.45 ccm n_{10}° -RbOH, 0.2945 g $\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$.

$\text{RbZnC}_6\text{H}_{15}$ (237.99). Ber. Rb 35.92, Zn 27.47. Gef. Rb 35.16, Zn 28.80.

Caesium-äthyl.

Zur Anwendung gelangten Ampullen mit 0.25 g Caesium und 1.50 g Zinkäthyl. Dem Rubidium analog, reagiert das Caesium unter bedeutender Wärme-Entwicklung und sofortiger Bildung von Zinkschlamm. Auch hier bilden sich nach einiger Zeit 2 Schichten. Die obere ist leicht beweglich und enthält wenig Caesiumäthyl; die untere ist ölig und ebenfalls farblos, mischt sich nicht mit der oberen und stellt eine konz. Lösung von Caesiumäthyl in Zinkäthyl dar. Das Caesiumäthyl absorbierte rasch Kohlendioxyd. Die entsprechend der Gleichung (I und Ia)



gebildete Propionsäure konnte als solche identifiziert werden.

0.2582 g Caesium, in Caesiumäthyl übergeführt, absorbierten 34.3 ccm (0°, 760 mm) reines und absolut trocknes, im Quecksilber-Azotometer aufgefangenes Kohlendioxyd = 79.4 % d. Th. nach Gleichung I (= 43.27 ccm). Die Abweichung ist auf Nebenreaktionen und geringe Verunreinigungen des Zinkäthyls zurückzuführen.

Die Versuche mußten auf längere Zeit abgebrochen werden; der Mangel an Zeit verhinderte eine genauere Beschreibung und weitere Erforschung der Rubidium- und Caesiumalkyle.

Hrn. Geheimrat K. A. Hofmann, in dessen Institut diese Untersuchung ausgeführt worden ist, danke ich besonders für das Interesse, welches er der Arbeit entgegengebracht hat. Auch den HHrn. Dr. E. Krause und H. Polack, die ihre reichen Erfahrungen über die Handhabung luftempfindlicher Stoffe mir zur Verfügung stellten, bin ich zu großem Dank verpflichtet.