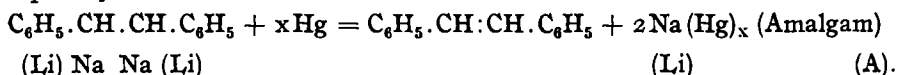


65. K. Ziegler: Untersuchungen über alkali-organische Verbindungen, IX.¹⁾: Die Reaktionen einiger Alkalimetall-alkyle mit Quecksilber und Quecksilberchlorid.

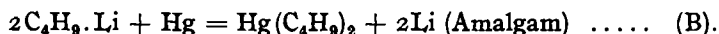
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1930.)

Vor einiger Zeit fanden W. Schlenk und E. Bergmann²⁾, daß man den Additionsprodukten von Alkalimetall an gewisse ungesättigte Kohlenwasserstoffe in vielen Fällen das Metall durch Schütteln mit Quecksilber wieder entziehen kann. Dies ist z. B. beim Dinatrium- und Dilithiumdiphenyl-äthan der Fall:



Eine von diesem Schema scheinbar durchaus abweichende Reaktion zwischen alkaliorganischen Verbindungen und Quecksilber fand ich später gemeinsam mit Colonius³⁾ auf: Lithium-alkyle ergeben beim Schütteln ihrer Lösungen mit Quecksilber, neben Lithium-amalgam, Quecksilberalkyle, z. B.:



Da man andererseits durch die klassische Arbeit von Schlenk und Holtz⁴⁾ weiß, daß man aus Quecksilber-alkylen durch Behandlung mit überschüssigem Alkalimetall neben Quecksilber Alkalimetall-alkyle herstellen kann, so handelt es sich im Falle der Reaktion (B) offenbar um ein Gleichgewicht, das je nach den Versuchs-Bedingungen mehr rechts oder links liegen kann.

In dem Bestreben, die zwei hinsichtlich der Teilnehmer ähnlichen, in den Endprodukten aber völlig verschiedenen Reaktionen (A) und (B) einheitlich aufzufassen, habe ich für (A) zusammen mit Colonius³⁾ die Möglichkeit der intermediären Bildung einer Quecksilberverbindung des Stilbens (I) zur Diskussion gestellt. Wenn diese I. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ irreversibel in Quecksilber und Stilben zerfällt, so würde die Reaktion äußerlich nach (A) verlaufen, aber trotzdem mit (B) wesensverwandt sein. Die Hauptstütze dieser Formulierung war die experimentelle Auffindung der sicherlich bis dahin nicht mit Bestimmtheit vorauszusehenden Reaktion (B), worauf ich besonders hinweisen möchte.

Es wurde damals dann weiter geprüft, wieweit gewisse Angaben von Schlenk und Bergmann im Sinne dieser Auffassung gedeutet werden könnten. Die genannten Forscher sahen das treibende Moment ihrer Reaktion (A) allein im Unterschied der Bildungswärmen des Natrium-amalgams und der alkalimetall-organischen Verbindung. Der Übergang von dieser zum alkali-freien Kohlenwasserstoff sollte unvermittelt, ohne Zwischenbildung einer Quecksilberverbindung, erfolgen. Colonius und der Verfasser glaubten nun, aus einer bestimmten Äußerung von Schlenk und Bergmann⁵⁾ den Schluß ziehen zu müssen, daß das Diphenylmethyl-

¹⁾ Die VIII. Mitteil. erscheint in den Annalen; VII. Mitteil.: B. 63, 1847 [1930].

²⁾ A. 463, 6 [1928].

³⁾ A. 479, 141 [1930].

⁴⁾ B. 50, 272 [1917].

⁵⁾ Gemeint sind die Ausführungen von Schlenk und Bergmann, l. c. S. 6 unten und S. 7 oben. Ich hatte diese so verstanden, daß die Wegnahme des Alkalimetalls durch Quecksilber nur bei echten Additionsprodukten möglich sei.

natrium, $(C_6H_5)_2CH.Na$, mit Quecksilber nicht reagiere, im Gegensatz zu dem prinzipiell ähnlich gebauten Dinatrium-tetraphenyl-äthan, $(C_6H_5)_2C(Na).C(Na)(C_6H_5)_2$. Daraus hätte sich für die beiden, eben genannten Alkalimetallverbindungen ein Unterschied in der Energie der Bindung des Alkalimetalls ergeben, den die ähnlichen Formeln nicht rechtfertigten. Rechnete man jedoch mit dem Gleichgewicht: $2(C_6H_5)_2CH.Na + Hg \rightleftharpoons [(C_6H_5)_2CH]_2Hg + 2Na$ (Amalgam), so erschien die Annahme eines solchen Unterschieds nicht nötig. Lag nämlich das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite des Diphenylmethyl-natriums und war das Diphenylmethylquecksilber bei Zimmer-Temperatur beständig, so konnte praktisch eine Umsetzung zwischen Diphenylmethyl-natrium und Quecksilber nicht stattfinden. Diese Überlegung war im Rahmen der ganz beiläufigen Bemerkung von Colonius und mir gerechtfertigt, da wir uns auf ein experimentelles Ergebnis von Schlenk und Bergmann beziehen zu sollen glaubten.

Wie es sich später herausgestellt hat, beruhte dies auf einem Mißverständnis von mir⁶⁾. Tatsächlich setzt sich Diphenylmethyl-natrium, wie E. Bergmann⁷⁾ fand, mit Quecksilber analog (A) um: $2(C_6H_5)_2CH.Na + Hg = (C_6H_5)_2CH.CH(C_6H_5)_2 + 2Na$ (Amalgam). Läßt sich aus diesem Ergebnis nun irgend etwas in bezug auf die zur Diskussion stehende Frage folgern?

Es ist klar, daß die experimentelle Feststellung von E. Bergmann nur dann gegen das Schema von Colonius und mir spricht, wenn es erwiesen ist, daß das Quecksilber-diphenylmethyl bei Zimmer-Temperatur haltbar ist. Dies muß also zunächst nachgeprüft werden. Versucht man, auf dem zur Herstellung der Alkylverbindungen der Schwermetalle üblichen Wege aus Diphenylmethyl-natrium und Quecksilberchlorid das Diphenylmethyl-quecksilber herzustellen: $2(C_6H_5)_2CH.Na + HgCl_2 = [(C_6H_5)_2CH]_2Hg + 2NaCl$, so erhält man neben Quecksilber lediglich *symm.* Tetraphenyl-äthan. Da die ganz analoge Reaktion: $2C_6H_5.CH_2.Li + HgCl_2 = (C_6H_5.CH_2)_2Hg + 2LiCl$ ohne weiteres zum gewünschten Ziele führt — Quecksilberdibenzyl ist eben bei Zimmer-Temperatur durchaus beständig —, darf man mit großer Wahrscheinlichkeit folgern, daß das Diphenylmethyl-quecksilber unter den gleichen Umständen sehr rasch in Quecksilber und Tetraphenyl-äthan zerfällt. Es ist dies lediglich ein gradueller Unterschied zum Quecksilberdibenzyl, das bei 170° sehr stürmisch den analogen Zerfall erleidet⁸⁾. Schüttelt man eine ätherische Lösung von Lithium-benzyl mit Quecksilber, so tritt, wie nicht anders zu erwarten ist, die (B) entsprechende Reaktion: $2Li.CH_2.C_6H_5 + Hg \rightleftharpoons Hg(CH_2.C_6H_5)_2 + 2Li$ (Amalgam) ein. Das Gleichgewicht liegt hier zwar mehr auf der Seite des Lithium-benzyls, doch ist das Quecksilberdibenzyl gut isolierbar. Würde man die Umsetzung von Lithium-benzyl mit Quecksilber bei Temperaturen über 170° ausführen, so würde man die intermediäre Bildung des Quecksilberdibenzyls ebensowenig nachweisen können, wie die

⁶⁾ Auf meinen Wunsch hin hat Hr. Dr. E. Bergmann hierauf bereits in einer weiter unten zu besprechenden Publikation hingewiesen, eine Gefälligkeit, für die ich ihm verbindlichst danke.

K. Ziegler.

⁷⁾ B. 63, 1621 [1930].

⁸⁾ Wolff, B. 46, 64 [1913]. — Pope u. Gibson, Journ. chem. Soc. London 101 736 [1912].

des Diphenylmethyl-quecksilbers bei Zimmer-Temperatur, man würde scheinbar direkt Diphenyl-äthan neben Quecksilber erhalten. Die größere Zerfalls-Tendenz des Diphenyl-methyl-Derivats steht so sehr im Einklang mit bekannten Wirkungen der größeren Belastung des Methyls durch Phenyle, daß es sich erübrigt, hierauf näher einzugehen.

Aus diesen Experimenten ergibt sich, daß es nicht zugänglich ist, die Lösung des zur Diskussion stehenden Problems in der rein spekulativen Weise zu versuchen, deren sich E. Bergmann vor kurzem in seiner vermeintlichen Richtigstellung⁹⁾ der Überlegung von Colonius und mir bedient hat. Es erscheint vielmehr durchaus berechtigt, die Brücke zwischen den beiden Reaktionen (A) und (B) zu schlagen, wie ich es gemeinsam mit Colonius getan habe. Eine eventuelle Widerlegung hätte darin zu bestehen, Alkalimetallverbindungen ausfindig zu machen, die mit Quecksilberchlorid oder auf irgendeinem anderen Wege Quecksilberverbindungen ergeben, und die trotzdem mit Quecksilbermetall selbst lediglich unter Entzug des Alkalis reagieren. Ich beabsichtige nicht, hierüber systematisch Versuche anzustellen, da ich nach allem Besprochenen von ihnen wenig erwarte, und da ich Hrn. Bergmann nicht die Möglichkeit nehmen möchte, auch einmal selbst einige experimentelle Beiträge zur Klärung der diskutierten Frage beizubringen. Ich werde mich gern von bestimmten Versuchs-Ergebnissen belehren lassen, muß aber Bergmanns mit Leichtigkeit experimentell zu widerlegende Kritik ablehnen.

Zu den Ausführungen von E. Bergmann bemerke ich noch, daß darin nicht genügend unterschieden wird zwischen eigenen Spekulationen und dem früher von Colonius und mir Gesagten. So ist die Unbeständigkeit des Quecksilber-stilbens (I) früher nicht, wie E. Bergmann meint, auf das Vorhandensein eines „Quecksilber-Dreirings“ zurückgeführt — dieser Ausdruck findet sich an keiner Stelle unserer Arbeit —, sondern zu einer ganz anderen Erscheinung in Parallele gesetzt worden. Es wurde damals nämlich auf die geringe Beständigkeit gewisser 1,2-Dijodide hingewiesen. Es ist ja bekannt, daß solche Körper oft mit erstaunlicher Leichtigkeit in freies Jod und Äthylen zerfallen. „Das leichte Herausbrechen des am wenigsten elektronegativen Halogens aus dem Molekül würde der geringen Haftfestigkeit des gegenüber den Alkalimetallen nur schwach elektropositiven Quecksilbers entsprechen“. Die Parallele läßt sich ausdehnen auf die Quecksilber- und Halogenverbindungen einwertiger Reste: Es sei etwa an Jodverbindungen vom Typ des Triphenylmethyl-jodids erinnert.

Ferner möchte ich darauf hinweisen, daß ich nie die Notwendigkeit der Annahme energetisch verschieden fester Bindungen des Alkalimetalls in verschiedenen Alkylverbindungen bestritten habe. Ich habe zusammen mit Colonius lediglich gefordert, daß konstitutiv ähnlichen Typen auch ähnliche Bindungs-Energien entsprechen müßten, und diese Forderung ist auch in der Zwischenzeit von E. Bergmann in keiner Weise widerlegt worden.

Beschreibung der Versuche.

Diphenylmethyl-natrium und Quecksilberchlorid: Beim Eintragen des feinpulvrigen Quecksilberchlorids in ganz geringem Überschuß

⁹⁾ B. 63, 2595 [1930].

in eine ätherische Lösung des Diphenylmethyl-natriums¹⁰⁾ und anschließenden Schütteln tritt die Umsetzung unter Verschwinden der gelben Farbe und unter Schwarzfärbung innerhalb weniger Minuten ein. Filtriert man zum Schluß, schüttelt einmal mit Wasser und verdampft den Äther, so bleibt reines 1.1.2.2-Tetraphenyl-äthan zurück. Prinzipiell gleich sind die Ergebnisse bei -80° , nur dauert die Reaktion unter diesen Umständen viele Stunden. Wegen dieser starken Verlangsamung der Reaktion habe ich auf Versuche bei noch niedrigeren Temperaturen verzichtet. Sie könnten möglicherweise zum Diphenylmethyl-quecksilber führen.

Lithium-benzyl und Quecksilberchlorid: 100 ccm einer völlig quecksilber-freien, 0.1-mol. Lösung von Lithium-benzyl in Äther, deren Herstellung in der nächstfolgenden Arbeit beschrieben ist, wurden mit 1.2 g Quecksilberchlorid versetzt und kurz geschüttelt. Nach wenigen Augenblicken war die Lösung farblos. Schwarzes Quecksilber schied sich nicht ab. Nach dem Aufarbeiten konnten aus dem Äther-Rückstand leicht 0.97 g reines Quecksilberdibenzyl vom Schmp. 110–111⁰ herausgearbeitet werden (Mischprobe).

Lithium-benzyl und Quecksilber: 200 ccm der gleichen Lithium-benzyl-Lösung wurden unter Stickstoff mit 40 ccm Quecksilber 15 Stdn. geschüttelt. Die Lösung hellte sich auf, jedoch verschwand die gelbe Farbe nicht völlig. Der Wertbestimmung nach zu urteilen, war die Lösung noch 0.06-mol. an Lithium-benzyl. Man versetzte dann die vom Metall abgetrennte Lösung mit Wasser und arbeitete auf. Aus dem Rückstand vom Vertreiben des Äthers konnten durch Verreiben mit Petroläther usw. 0.45 g Quecksilberdibenzyl vom Schmp. 110–111⁰ isoliert werden. Das abgetrennte Quecksilber entwickelte mit verd. Salzsäure deutlich Wasserstoff. In der Lösung konnte hinterher spektroskopisch Lithium nachgewiesen werden.

Den HHrn. Dr. Dersch und cand. chem. W. Schäfer bin ich für die Ausführung dieser Versuche zu Dank verpflichtet.

66. K. Ziegler und F. Dersch: Untersuchungen über alkaliorganische Verbindungen, X.: Die präparativ bequeme Herstellung des Lithium-benzyls.

(Eingegangen am 29. Dezember 1930.)

Durch Einwirkung organischer Halogenverbindungen auf metallisches Lithium in indifferenten Lösungsmitteln sind heute zahlreiche Lithium-alkyle und -aryle mit derselben Bequemlichkeit zugänglich, wie Grignardsche Magnesiumverbindungen¹⁾. Wie früher betont worden ist, versagt dies Verfahren jedoch beim Versuch seiner Übertragung auf das Benzylchlorid. Dies rührt daher, daß das Metallatom im Lithium-benzyl weit reaktionsfähiger ist, als in den Lithiumverbindungen einfacher aliphatischer und aromatischer Reste. Das Benzyl-lithium reagiert sofort nach seiner Entstehung mit überschüssigem Benzylchlorid unter Bildung von Dibenzyl¹⁾, eine Ansammlung merklicher Mengen der metallorganischen Verbindung ist daher nicht möglich.

¹⁰⁾ Aus Benzhydrol-methyläther und Natriumpulver in Äther hergestellt.

¹⁾ A. 479, 135 [1930]; vergl. besonders auch S. 139, Anm. 3.