

Preliminary communication

UBER METALLALKYL- UND ARYL-VERBINDUNGEN

XVIII*. ZUR DARSTELLUNG VON PHENYLNATRIUM UND PHENYL-KALIUM

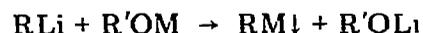
GEORG THIRASE und ERWIN WEISS**

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Papendamm 6,
 D 2 Hamburg 13 (Deutschland)*

(Eingegangen den 10. September 1974)

Phenylnatrium oder Phenylkalium können nach allen bisher bekannten Verfahren nur in mehr oder weniger reinem Zustand hergestellt werden [1]. Häufig wird auch auf ihre Isolierung verzichtet und es werden die in Lösung bzw. Suspension vorliegenden Produkte unmittelbar für weitere Umsetzungen verwendet.

Als einfache Laboratoriumsmethode zur Darstellung möglichst reiner Alkylverbindungen des Natriums (CH_3Na , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}$ [2], $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Na}$ u.a. [3]) sowie des Kaliums (CH_3K [4], $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{K}$ u.a. [5]) konnte schon früher mit Erfolg die Metall-Lithium-Austauschreaktion zwischen Alkyl-Lithium einerseits und Natrium oder Kalium-*t*-butylat bzw. -mentholat andererseits eingesetzt werden:

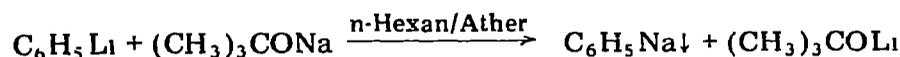


(R = Alkyl, R' = *t*-Butyl bzw. (–) Menthyl, M = Na, K)

Wir fanden nun, dass auf diese Weise auch Phenylnatrium bzw. Phenylkalium lösungsmittelfrei und in relativ reinem Zustand hergestellt werden kann.

Darstellung von Phenylnatrium

Aus Diphenylquecksilber und Lithium dargestelltes Phenyllithium [6] (1.44 g, 17.1 mmol) wurde in 5 ml Diäthyläther und 50 ml *n*-Hexan gelöst. Bei 0°C wurden zu dieser Lösung 1.56 g (16.2 mmol) dreifach sublimiertes Natrium-*t*-butylat [7], gelöst in 30 ml *n*-Hexan, unter Rühren zugegeben. Das sofort ausfallende farblose Produkt blieb 16 Std. im Reaktionsgemisch bei 4°C stehen. Anschliessend wurde das Phenylnatrium bei Raumtemperatur über eine G3-Fritte



*Für XVII Mitteilung siehe Ref. 9

**Anfragen nach Sonderdrucken bitte an E. Weiss

filtriert, 3 mal mit jeweils 20 ml Lösungsmittelgemisch n-Hexan/Diäthyläther = 10/1 gewaschen und 5 Stdn. bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1.33 g (82%). Analysen: Na/Li-Atomverhältnis = 20/1 (flammenphotometrisch). Gef. C, 70.8, H, 5.38; Li, 0.30; Na, 21.5. C₆H₅Na ber.: C, 72.0; H, 5.04; Na, 23.0%.

Darstellung von Phenylkalium

Eine Lösung von 1.13 g (13.5 mmol) Phenyllithium in 25 ml n-Hexan und 5 ml Diäthyläther wurde mit 2.18 g (11.3 mmol) Kalium-(–)mentholat [8], gelöst in 25 ml n-Hexan, bei –15°C unter Rühren vereinigt. Aus der Reaktionslösung fiel sofort ein feiner farbloser Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wurde noch 15 Min. bei –15°C gerührt und dann 24 Stunden bei –20°C aufbewahrt. Anschliessend wurde das Gemisch 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt und über eine G4-Fritte filtriert. Der Niederschlag wurde 3 mal mit jeweils 30 ml n-Hexan/Diäthyläther = 5/1 gewaschen und anschliessend 5 Stdn. bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1.10 g (84%). Analysen: K/Li-Atomverhältnis = 9/1 (flammenphotometrisch). Gef. C, 62.56, H, 5.54; K, 30.44, Li, 0.60. C₆H₅K ber.: C, 62.02; H, 4.34, K, 33.65%.

Literatur

- 1 Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie Band XIII/1 Stuttgart 1970
- 2 E. Weiss und G. Sauer mann, J Organometal Chem., 21 (1970) 1
- 3 L. Lochmann, J. Pospíšil und D. Lím, Tetrahedron Lett., (1966) 257.
- 4 E. Weiss und G. Sauer mann Chem. Ber., 103 (1970) 265
- 5 L. Lochmann und D. Lím, J Organometal Chem., 28 (1971) 153
- 6 G. Wittig und E. Benz, Chem. Ber., 91 (1958) 879
- 7 C. W. Kamiensky und D. L. Esmar, J. Org. Chem., 25 (1960) 1807
- 8 siehe 5 sowie L. Lochmann, J. Coupek und D. Lím, Collect. Czech. Chem. Commun., 35 (1970) 733
- 9 G. Hencken und E. Weiss J. Organometal Chem. 73 (1974) 35