

Über die Einwirkung von Natriumamid auf organische Verbindungen.

Von

F. Wessely und H. Jungwirth¹.

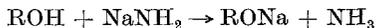
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Die Reaktion von Natriumamid mit organischen Verbindungen wurde schon von mehreren Autoren mit allerdings verschiedenen Ergebnissen untersucht. Wir haben auf diese Reaktion gegriffen, weil wir hofften, eine billigere Methode als die *Zerewitinoff*-Reaktion zur Bestimmung von Phenolen und Alkoholen in die Hand zu bekommen.

*S. B. Schryver*² hat die Einwirkung einwertiger Phenole (Phenol, o-Kresol, Thymol, Guajakol, Eugenol) auf Natriumamid untersucht und Ammoniakmengen gefunden, die bis auf $\pm 2\%$ mit der nach der Gleichung



berechneten übereinstimmen.

Untersuchungen über aliphatische Alkohole sind zuerst von *Schimmel*³ angegeben. Die Methode wird dort als nicht brauchbar bezeichnet. In neuerer Zeit haben *L. Palfray*, *S. Sabetay* und *M. Garry* aliphatische Alkohole auf ihr Verhalten geprüft. In ihrer ersten Arbeit⁴ geben sie an, daß mit Natriumamid Alkohole quantitativ bestimmt werden können. *Y. R. Naves*⁵ hält aber die Methode für quantitative Zwecke ungeeignet, da sie bis 18% zu hohe Werte liefert, die auf nicht erkennbare Nebenreaktionen zurückgeführt werden. *L. Palfray*, *S. Sabetay* und *E. Gordon*⁶ nehmen in einer weiteren Arbeit zu letztgenannter Veröffentlichung Stellung und geben jetzt Resultate

¹ Vorversuche wurden von *A. Bauer-Benedikt* (1944/45) und *G. Buchtel-Zellner* (Dissertation, Wien 1946) ausgeführt.

² J. Soc. chem. Ind. 18, 553 (1899).

³ Bull. Semestriel de Schimmel, Oct.-Nov. 1904, 135.

⁴ Bull. Soc. chim. France [5] 10, 131 (1943).

⁵ Helv. chim. Acta 28, 278 (1945).

⁶ C. r. Acad. Sci. Paris 222, 1235 (1946).

an primären, sekundären und tertiären Alkoholen bekannt, die ihrer ursprünglichen Behauptung, daß die Methode zur quantitativen Bestimmung geeignet sei, widersprechen. Es werden NH_3 -Mengen gefunden, die bis zu 200% über der Theorie liegen. Irgendwelche Regelmäßigkeiten sind aus ihren Resultaten nicht zu entnehmen.

Wir begannen unsere Untersuchungen an ein- und mehrwertigen Phenolen und haben sie dann auch auf ein- und mehrwertige Alkohole ausgedehnt. Über die näheren experimentellen Details finden sich Angaben im Versuchsteil.

Die an den *einwertigen Phenolen* erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Wir finden also in allen untersuchten Fällen die berechneten Werte mit einer Fehlergrenze von $\pm 2\%$. Auch bei längerer Versuchsdauer tritt keine weitere NH_3 -Entwicklung ein. Die Menge an Natriumamid ist auf den erhaltenen Wert ohne wesentlichen Einfluß, denn schon bei einem γ -Wert von 1,6 (vgl. Tabelle 1, Vers. 6) wird fast die theoretische NH_3 -Menge entbunden. Auch die Korngröße des NaNH_2 hat viel weniger Einfluß auf die Reaktion als bei den mehrwertigen Phenolen. Der zeitliche Verlauf einiger Versuche ist in Abb. 1 wiedergegeben. Aus ihnen folgt, daß das Molverhältnis $\text{NaNH}_2/\text{Phenol}$ innerhalb bestimmter Grenzen ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Bei kleinen γ -Werten ist verständlicherweise die Geschwindigkeit der NH_3 -Entwicklung kleiner.

Es zeigt sich, besonders leicht bei der Verwendung größer gepulverten Natriumamids, daß sich das gebildete Natriumsalz der einwertigen Phenole von der Oberfläche des Natriumamids ablöst, denn es entsteht im Verlauf der Reaktion ein flockiger Niederschlag, der aus dem Natriumsalz besteht. Die Resultate sind auch unabhängig von dem angewandten

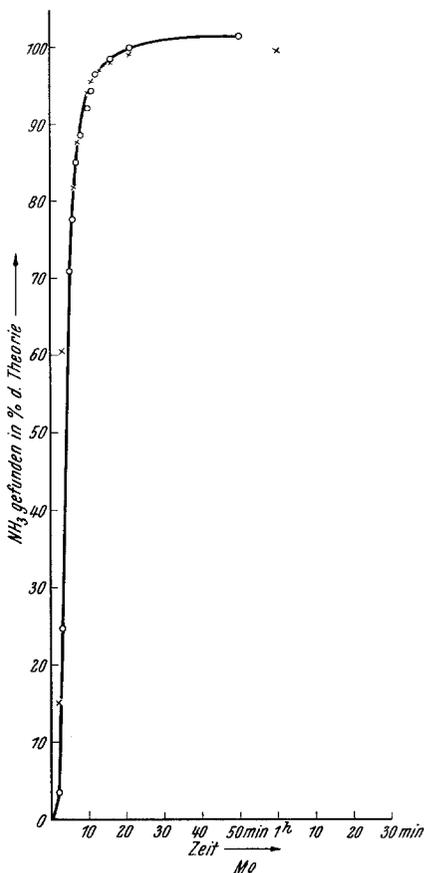


Abb. 1. 2,5-Dimethylphenol; Korngröße II.
 ooooo: $\gamma = 43$. xxxxx: $\gamma = 13$.

Tabelle 1.

Ver- suchs- Nr.	Phenol ⁷	$\frac{\text{Mol NaNH}_2}{\text{Mol Phenol}} = y$	Korngröße des NaNH ₂	NH ₃ gefunden in % der Theorie		
				nach		bei Ende des Versuches
				20 Min.	60 Min.	
1	o-Kresol	59	ungesiebt ⁸	97,7	—	100,7 (31 ^m)
2	m-Kresol ⁹ . . .	15	ungesiebt ⁸	91,7	98,5	99,0 (97 ^m)
3	p-Kresol	19	ungesiebt ⁸	95,0	—	100,0 (55 ^m)
4	2,4,6-Tri- methylphenol	22	ungesiebt ⁸	100,2	—	102,0 (40 ^m)
5	2,5-Dimethyl- phenol	8	ungesiebt ⁸	87,5	100,2	100,2 (60 ^m)
6	2,5-Dimethyl- phenol	1,6	I ¹⁰	64,5	84,3	97,5 (2 ^h 30 ^m)
7	2,5-Dimethyl- phenol	27	II ¹⁰	94,3	99,4	100 (3 ^h 10 ^m)
8	α -Naphthol . .	28	II ¹⁰	94,3	98,0	98,5 (115 ^m)
9	β -Naphthol . .	26	II ¹⁰	98,7	100,0	100,9 (2 ^h)
10	Hydrochinon- monomethyl- äther	35	ungesiebt ⁸	89,8	—	101 (50 ^m)

Tabelle 2.

Ver- suchs- Nr.	Alkohol ¹¹	$\frac{\text{Mol NaNH}_2}{\text{Mol Alkohol}} = y$	Korn- größe des NaNH ₂ ¹²	NH ₃ gefunden in % der Theorie		
				nach		bei Ende des Versuches
				20 Min.	60 Min.	
1	iso-Amylalkohol . . .	16	II	101,4	101,7	102,5 (5 ^h 34 ^m)
2	3-Phenylpropanol-1	32	II	95,0	103,0	103,5 (3 ^h)
3	Benzylphenyl- carbinol	73	II	95,4	103,2	104,5 (4 ^h)
4	Benzylphenyl- carbinol ¹³	54	II	62,5	100,0	102,6 (2 ^h 25 ^m)
5	Methyläthylphenyl- carbinol	33	II	97,8	102,3	103,0 (2 ^h 20 ^m)

⁷ Wenn nicht anders angegeben, wurde immer Äther als Lösungsmittel verwendet.

⁸ Die Angabe ungesiebt bedeutet, daß das Natriumamid feinst gepulvert verwendet wurde. Vgl. experimenteller Teil.

⁹ Als Lösungsmittel wurde Benzol angewandt.

¹⁰ Nähere Angaben über die Korngrößen I bis IV finden sich im experimentellen Teil.

¹¹ Wenn nicht anders angegeben, wurde immer Äther als Lösungsmittel verwendet.

¹² Nähere Angaben über die Korngrößen I bis IV finden sich im experimentellen Teil.

¹³ Als Lösungsmittel wurde Benzol angewandt.

Lösungsmittel. Neben Äther wurden auch n-Propyläther und Benzol verwendet und die gleichen NH_3 -Mengen wie in Äther gefunden.

Die an einwertigen Alkoholen gewonnenen Resultate finden sich in Tabelle 2.

Wir finden wohl in allen untersuchten Fällen Werte, die etwas über 100% liegen, aber nie konnten wir auch bei sehr langen Reaktionszeiten für einzelne der geprüften Alkohole die dafür von Naves (N) oder

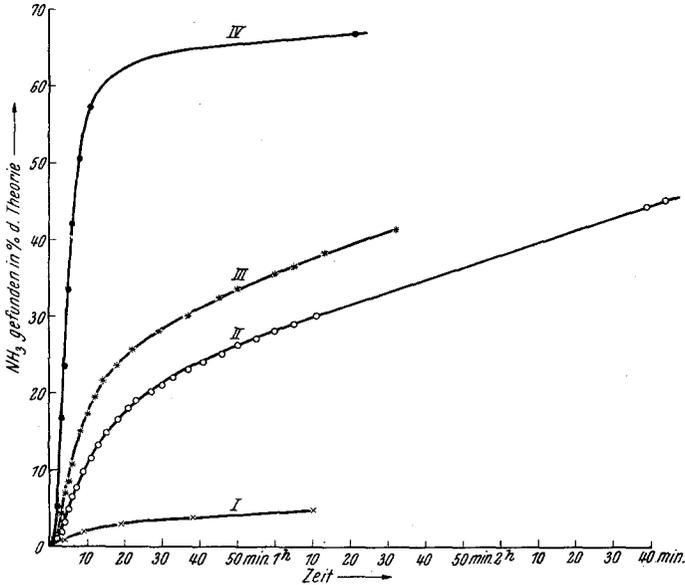


Abb. 2. Brenzcatechin.

- I: Korngröße II: $\gamma = 8$, Versuch 1 der Tabelle 3.
 II: Korngröße II: $\gamma = 55$, Versuch 4 der Tabelle 3.
 III: Korngröße III: $\gamma = 41$, Versuch 6 der Tabelle 3.
 IV: Korngröße IV: $\gamma = 37$, Versuch 7 der Tabelle 3.

Palfray (P) angegebenen Zahlen bestätigen. So wurde von diesen Autoren als NH_3 -Ausbeuten angegeben für:

3-Phenyl-propanol-1	115,6% (N)
3-Phenyl-propanol-1	190,0% (P)
Benzyl-phenyl-carbinol	266,0% (P)
Methyl-äthyl-phenyl-carbinol	190,0% (P)

Es scheint also aus den bisherigen Ergebnissen die Brauchbarkeit der Methode zur Bestimmung von einwertigen Phenolen und Alkoholen hervorzugehen. Wenn in den Molekeln dieser Verbindungen nicht andere Gruppen, die mit Natriumamid reagieren können, enthalten sind, besteht unserer Meinung nach keine Möglichkeit, Ammoniakmengen, die über der Theorie liegen, zu finden. Es können aber auch bei einwertigen

Verbindungen Erscheinungen auftreten, wie wir sie bei mehrwertigen Phenolen und Alkoholen beobachtet haben und unten beschreiben werden. Diese sind Anlaß zur Entbindung geringerer Ammoniakmengen.

Über die Ergebnisse, die an *mehrwertigen Phenolen* oder Diphenolen erhalten wurden, orientiert die Tabelle 3. In Abb. 2 und 3 ist der zeitliche Verlauf einiger Versuche wiedergegeben.

Tabelle 3.

Versuchs-Nr.	Phenol ¹⁴	Mol NaNH ₂ = Val Phenol = ν	Korngröße des NaNH ₂	NH ₃ gefunden in % der Theorie		
				nach		bei Ende des Versuches
				20 Min.	60 Min.	
1	Brenzcatechin	8	II	3,0	4,5	4,7 (70 ^m)
2	Brenzcatechin	15	II	6,3	10,3	16,3 (2 ^h 43 ^m)
3	Brenzcatechin	27	II	9,3	12,2	20,8 (2 ^h 36 ^m)
4	Brenzcatechin	55	II	17,0	27,9	40,2 (2 ^h 43 ^m)
5	Brenzcatechin	18	II ¹⁵	10,7	17,0	21,8 (2 ^h 20 ^m)
6	Brenzcatechin	41	III	24,7	35,6	41,4 (1 ^h 32 ^m)
7	Brenzcatechin	37	IV	61,5	65,5	66,7 (1 ^h 20 ^m)
8	Resorcin	11	II	7,5	12,7	20,2 (4 ^h 40 ^m)
9	Resorcin	11	II	11,5	19,3	32,3 (4 ^h 50 ^m)
10	Resorcin	37	II	26,3	41,7	67,6 (4 ^h 40 ^m)
11	Resorcin	38	II	11,7	30,7	55,1 (4 ^h 30 ^m)
12	Resorcin	9	III	18,9	30,6	38,0 (2 ^h 10 ^m)
13	Resorcin	19	ungesiebt ¹⁶	24,6	35,0	51,3 (3 ^h)
14	Resorcin ¹⁷ ...	15	ungesiebt	25,3	31,8	34,3 (1 ^h 24 ^m)
15	Resorcin ¹⁷ ...	108	ungesiebt	67,5	94,3	98,0 (2 ^h 14 ^m)
16	Hydrochinon .	10	II	4,5	6,5	7,0 (1 ^h 50 ^m)
17	Hydrochinon .	40	II	9,2	12,2	12,7 (1 ^h 40 ^m)
18	Hydrochinon .	29	II ¹⁵	17,0	22,2	24,8 (1 ^h 50 ^m)
19	Hydrochinon .	48	Gemisch aus III + IV	44,5	87,0	95,2 (2 ^h)
20	o,o-Diphenol .	20	III	67,4	79,5	98,3 (3 ^h 16 ^m)
21	o,o-Diphenol .	10	II	46,7	56,5	59,8 (2 ^h)
22	p,p-Diphenol .	35	II	10,0	15,3	17,4 (1 ^h 53 ^m)
23	p,p-Diphenol .	36	II	11,5	17,5	21,8 (2 ^h 10 ^m)
24	Pyrogallol ...	11	II	10,5	15,0	16,0 (1 ^h 43 ^m)
25	Pyrogallol ...	15	IV	22,2	41,6	42,1 (1 ^h 10 ^m)

Die zweiwertigen Phenole reagieren bei sonst gleichen Bedingungen in verschiedenem Umfang. Um vergleichbare Werte zu erhalten, ist es notwendig, für gleichmäßige Korngröße des Natriumamids zu sorgen.

¹⁴ Wie Tabelle 1, Fußnote 7.

¹⁵ Das für die Versuche 5 und 18 verwendete Natriumamid entstammte einer anderen Probe, als für die übrigen Versuche angewandt wurde. Es war aktiver als diese.

¹⁶ Wie Tabelle 1, Fußnote 8.

¹⁷ Als Lösungsmittel wurde Di-n-propyläther angewandt.

Außerdem ist auch die Qualität des verwendeten Natriumamids von Bedeutung.

Die Zahlen der Tabelle 3 zeigen, daß die Menge Ammoniak, die entbunden wird, bei gleicher Korngröße von dem Quotienten γ abhängig ist, wie aus den Versuchen 1 bis 4 für Brenzcatechin, 8 bis 10 für Resorcin und 16, 17 für Hydrochinon hervorgeht. Je größer dieser Quotient ist, desto mehr NH_3 wird in gleichen Zeiten unter sonst gleichen Bedingungen entbunden. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die *Reaktion sich an der Oberfläche des Natriumamids* abspielen und das reagierende Phenol als Natriumsalz daran gebunden bleiben muß. So wird die Reaktion weiteren Phenols mit NaNH_2 verhindert. Zum Unterschied von dem Verhalten der einwertigen Phenole tritt bei Hydrochinon und Pyrogallol im Laufe der Reaktion auch nie die dort beobachtete Bildung des feinen Niederschlags auf, der aus dem Natriumsalz besteht. Bei Brenzcatechin und Resorcin ist schwache Niederschlagsbildung zu beobachten. Wir können noch keine strengen Beweise beibringen, glauben aber, daß sich an der Oberfläche des NaNH_2 nur das Dinatriumsalz bildet.

Es muß erwähnt werden, daß beim Resorcin trotz gleicher Bedingungen die Ergebnisse nicht so gut reproduzierbar sind wie bei den anderen zweiwertigen Phenolen; dies geht aus dem Vergleich der Versuche 8 und 9 bzw. 10 und 11 hervor.

Es zeigt sich auch ein Unterschied zwischen den einzelnen zweiwertigen Phenolen. Bei gleichem γ -Wert steigen die in gleichen Zeiten (1 Std.) entbundenen NH_3 -Mengen in der Reihenfolge Hydrochinon (Vers. 17) < Brenzcatechin (Vers. 3; bei diesem wird trotz eines kleineren γ -Wertes genau soviel NH_3 als bei Hydrochinon entwickelt) und < Resorcin (Vers. 10).

Auffällig ist auch das Verhalten der zwei von uns untersuchten Diphenole. Das o,o-Diphenol reagiert wesentlich besser als jedes der drei isomeren zweiwertigen Phenole, wie ein Vergleich des Versuches 21 mit den Versuchen 2, 8 und 16 ergibt.

Das p,p-Diphenol reagiert wesentlich schlechter. Die erhaltenen Werte entsprechen ungefähr den beim Hydrochinon und Brenzcatechin unter vergleichbaren Bedingungen erhaltenen.

Auch das Pyrogallol reagiert schlecht.

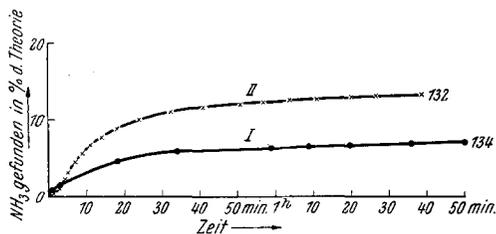


Abb. 3. Hydrochinon.

I: Korngröße II: $\gamma = 10$, Versuch 16 der Tabelle 3.
II: Korngröße II: $\gamma = 40$, Versuch 17 der Tabelle 3.

Bei kleineren Korngrößen genügen wegen der größeren Oberfläche schon kleinere γ -Werte, um weitergehende Reaktion zu erzielen, wie ein Vergleich der Versuche 4, 6, 7 beim Brenzcatechin und 9, 12 beim Resorcin zeigt.

Man kann mit einem großen Überschuß an Natriumamid quantitativen Umsatz bei Hydrochinon (Vers. 19) und Resorcin (Vers. 15) erzielen. Beim Brenzcatechin haben wir dies aber noch nicht erreichen können.

Tabelle 4.

Ver- suchs- Nr.	Alkohol ¹⁸	Mol NaNH ₂ = Val Alkohol = γ	Korngröße des NaNH ₂ ¹⁹	NH ₃ gefunden in % der Theorie		
				nach		bei Ende des Versuches
				20 Min.	60 Min.	
1	1,4-Butindiol ...	6	II	4,5	8,0	10,3 (2 ^h)
2	1,4-Butindiol ...	9	III	8,3	16,0	18,7 (1 ^h 30 ^m)
3	1,4-Butendiol ...	9	II	18,2	25,3	30,9 (2 ^h)
4	1,4-Butendiol ...	8	III	22,2	33,0	36,3 (2 ^h)
5	1,4-Butandiol ...	6	II	5,3	13,0	16,6 (2 ^h)
6	1,4-Butandiol ...	8	III	13,7	23,2	27,5 (2 ^h)
7	1,6-Hexandiol ..	22	II	5,5	8,5	10,8 (2 ^h 10 ^m)
8	1,6-Hexandiol ..	21	III	8,7	13,5	16,1 (2 ^h)
9	1,10-Decandiol ..	23	II	2,3	5,8	10,3 (6 ^h 50 ^m)
10	1,10-Decandiol ..	24	III	7,0	13,0	21,4 (5 ^h)

Auch die *zweiwertigen Alkohole* reagieren wesentlich schlechter als die einwertigen. Nach unseren bisherigen Versuchen, deren Ergebnisse in Tabelle 4 enthalten sind, besteht auch ein Unterschied in der entbundenen Ammoniakmenge zwischen den diprimären Glykolen verschiedener Kettenlänge derart, daß mit steigender C-Atomanzahl die NH₃-Menge abnimmt. Dies folgt aus dem Vergleich der Versuche 5, 7 und 9. Denn obwohl bei den zwei letzten Versuchen γ mehr als dreimal so groß ist wie bei Versuch 5, beträgt die in 1 Std. gefundene NH₃-Menge beim 1,6-Hexandiol nur 60%, beim 1,10-Decandiol nur 45% der beim Butandiol gefundenen Menge.

Es scheinen also auch bei den mehrwertigen Alkoholen schwerlösliche Natriumverbindungen zu entstehen, die an der Oberfläche haften bleiben und die weitere Reaktion der mehrwertigen Alkohole verhindern. Die Abnahme des NH₃-Wertes mit steigender Kettenlänge deutet darauf hin, daß die *Flächenbedeckung* der verschiedenen Glykole *unterschiedlich* ist.

Auch in der Reihe der diprimären Glykole des Butans, Butens und

¹⁸ Als Lösungsmittel wurde Äther angewandt.

¹⁹ Nähere Angaben über die Korngrößen I bis IV finden sich im experimentellen Teil.

Tabelle 5.

Ver- suchs- Nr.	Gefundene NH_3 - Menge in % der Theorie (berechnet aus Σ 1- und 2-wertigem Phenol)	$\frac{\text{Mol NaNH}_2}{\Sigma \text{ Val Phenol}} = \nu^{20}$	$100 \cdot \frac{\text{Mol 1-wertig}}{\text{Mol 2-wertig}}$	Methode ²¹	Zugesetztes Phenol
1	5,6	15,6 I	112,0	4	2,5-Dimethyl- phenol
2	7,2	14,0	—	1	
3	8,7	14,2	17,1	2	p-Kresol
4	9,2	17,3	—	1	
5	9,6	11,4	102,0	4	p-Kresol
6	10,5	28,5	—	1	
7	17,1	16,2	15,3	3	p-Kresol
8	22,0	25,8	34,4	2	p-Kresol
9	27,4	14,8	5,2	3	Hydrochinon- monomethyl- äther
10	67,9	13,7	24,9	3	p-Kresol
11	86,7	28,3	49,6	2	p-Kresol
12	93,0	18,3	30,2	3	Hydrochinon- monomethyl- äther
13	93,3	20,3	128,0	3	Hydrochinon- monomethyl- äther
14	95,0	11,5 III	98,7	4	Hydrochinon- monomethyl- äther
14a	75,0	14,3	44,0	4	Hydrochinon- monomethyl- äther
15	95,2	45,7 III + IV	—	1	
16	95,8	23,5	40,9	3	p-Kresol
17	97,5	14,5	100,3	2	p-Kresol
18	98,3	16,7	85,0	2	p-Kresol
19	99,2	25,0	108,2	3	p-Kresol

Butins bestehen Unterschiede. Bei sonst gleichen Bedingungen steigt die entbundene Ammoniakmenge in der Reihenfolge Butin-, Butan-

²⁰ Wenn die Bezeichnung der Korngröße nicht in römischen Ziffern angegeben ist, wurde mit ungesiebttem Natriumamid gearbeitet; nähere Angaben über die Korngrößen I bis IV finden sich im experimentellen Teil.

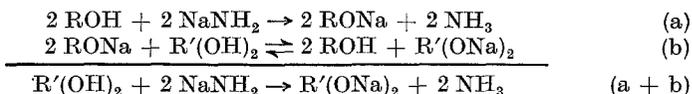
²¹ Methode: 1: Es wurde Hydrochinon allein mit NaNH_2 zur Reaktion gebracht. 2: Es wurde gleichzeitig einwertiges Phenol und Hydrochinon zur Reaktion gebracht. 3: Es wurde zuerst ein einwertiges Phenol mit NaNH_2 ausreagieren gelassen und dann Hydrochinon zugesetzt. 4: Es wurde zuerst Hydrochinon mit NaNH_2 ausreagieren gelassen und dann ein einwertiges Phenol zugesetzt.

und Butendiol, wie aus den Versuchen 2, 6, 4 hervorgeht. Auch das deutet auf eine verschiedene Oberflächenbeanspruchung dieser Glykole hin. Wir haben noch nicht untersucht, ob die mehrwertigen Alkohole mit einem großen Überschuß an Natriumamid, wie z. B. das Hydrochinon, quantitativ zur Reaktion zu bringen sind.

Es lassen sich aber mehrwertige Phenole auch ohne großen Überschuß von NaNH_2 quantitativ zur Reaktion bringen. Dazu kann man in verschiedener Weise verfahren.

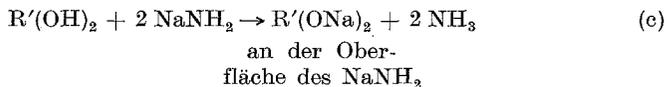
A. Man läßt zuerst ein einwertiges Phenol mit Natriumamid quantitativ ausreagieren und gibt nachher das mehrwertige Phenol zu.

Es zeigt sich an den Werten der Tabelle 5, die unter der Methode 3 eingetragen sind, daß bei gleichen γ -Werten die entwickelten NH_3 -Mengen wesentlich größer sind, als wenn die reine mehrwertige Verbindung (Methode 1) zur Reaktion gebracht wird. Es sind die Werte der Versuche 7, 9, 10, 12, 13, 16 und 19 (Methode 3) zu vergleichen mit den Versuchen 2, 4 und 6 (Methode 1). Die Wirkung des Natriumsalzes eines einwertigen Phenols beruht wohl auf einer Übertragung des Alkalimetalls auf das zweiwertige Phenol und kann qualitativ folgendermaßen erklärt werden:



Das nach (a) gebildete Natriumsalz des Monophenols, das sich entweder gelöst oder als Niederschlag suspendiert in der Lösung befindet, reagiert nach (b) mit dem gelösten $\text{R}'(\text{OH})_2$ unter Bildung des schwerlöslichen $\text{R}'(\text{ONa})_2$, das nun aus der Lösung ausfällt und sich nicht an der Oberfläche des Natriumamids bildet und daher auch nicht daran haften bleibt. Dabei wird ROH regeneriert, das wieder nach (a) mit dem NaNH_2 reagiert.

Es wäre also zu erwarten, daß schon eine kleine Menge von ROH genügen müßte, um eine beliebig große Menge eines zweiwertigen Phenols zur Reaktion zu bringen, da ja ROH nach obigem (a + b) nur die Rolle eines Katalysators spielt. Es ist das aber nicht der Fall, sondern quantitative Reaktion tritt erst ein, wenn das einwertige Phenol in einem bestimmten Molverhältnis zum zweiwertigen Phenol vorhanden ist. Dies ist dadurch zu erklären, daß an der Oberfläche des Natriumamids auch die Reaktion eintritt, in der in Lösung befindliches $\text{R}'(\text{OH})_2$ mit festem Natriumamid reagiert:



Diese Reaktion (c) — formal kommt sie der Summe (a + b) gleich — konkurriert mit (a) und führt zur Blockierung der Oberfläche des Natriumamids. Eine Ablösung des gebildeten Natriumsalzes eines zweiwertigen Phenols von der Oberfläche des Natriumamids erfordert aber, wie aus den unter B enthaltenen Versuchen hervorgeht, eine große Konzentration des Monophenols, damit durch die Reaktion (a') wieder eine freie Oberfläche des Natriumamids für den Umsatz mit dem Monophenol geschaffen wird.

B. Man läßt zuerst das mehrwertige Phenol bis zum erreichbaren

Tabelle 5a.

Versuchs-Nr. ²²	NH ₃ gefunden in % der Theorie ²³	$\frac{\text{Mol NaNH}_2}{\Sigma \text{ Val Phenol}} = y^{24}$	100 · $\frac{\text{Mol 1-wertig}}{\text{Mol 2-wertig}}$	Methode ²⁵	Phenol	
					2-wertig	1-wertig
1	51,3	21	—	1	Resorcin	
2	52,2	17	—	1	Resorcin	
3	54,3	17	—	1	Resorcin	
4	58,2	23	—	1	Resorcin	
5	49,7	15	24,5	4	Resorcin	2,5-Dimethylphenol
6	56,7	21	20,0	4	Resorcin	2,5-Dimethylphenol
7	95,8	14	49,5	4	Resorcin	2,5-Dimethylphenol
8	97,0	15	76,3	4	Resorcin	2,5-Dimethylphenol
9	97,6	17	97,5	4	Resorcin	2,5-Dimethylphenol
10	21,8	21 II	—	1	Brenz-catechin	
11	40,2	62 II	—	1	Brenz-catechin	
12	71,2	41 II	100,0	4	Brenz-catechin	2,5-Dimethylphenol
13	79,3	14 II	104,0	4	Brenz-catechin	2,5-Dimethylphenol
14	16,0	14 II	—	1	Pyrogallol	
15	17,6	16 II	—	1	Pyrogallol	
16	12,1	10 II	191,0	4	Pyrogallol	2,5-Dimethylphenol
17	13,4	10 II	130,0	4	Pyrogallol	2,5-Dimethylphenol

Endwert, der je nach dem y -Wert verschieden hoch liegt, ausreagieren und gibt dann das einwertige zu.

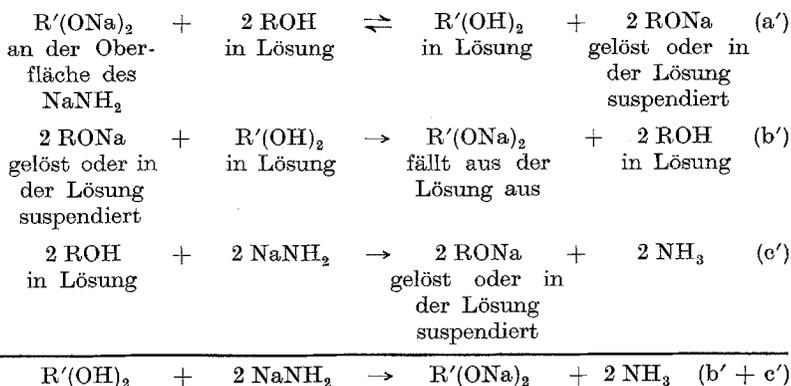
Das Monophenol tritt nun in Reaktion mit dem $R'(ONa)_2$, das nach obiger Gl. (c) entstand und die Natriumoberfläche blockiert. Die entsprechenden Versuche sind in Tabelle 5 und 5a unter Methode 4 angegeben. Es spielen sich wahrscheinlich folgende Reaktionen ab:

²² Als Lösungsmittel wurde Äther angewandt, außer bei den Versuchen 2 bis 7, bei welchen Di-n-propyläther verwendet wurde.

²³ Bei den Versuchen nach Methode 4 wurde die theoretische NH₃-Menge aus Summe der 1- und 2-wertigen Phenole berechnet.

²⁴ Es wurde ungesiebertes Natriumamid verwendet, wenn die Korngröße nicht in römischen Ziffern angegeben ist.

²⁵ Die Nummern 1 bis 4 haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 5.



Damit die Reaktionen (b') und (c') ermöglicht werden, muß zuerst an der Oberfläche des Natriumamids die Reaktion (a') im Sinne der Gleichung von links nach rechts verlaufen. Das ist nur bei bestimmten zweiwertigen Phenolen, z. B. beim Resorcin und einer großen Menge an ROH möglich. Setzt man 2,5-Dimethylphenol zu einer Lösung von Resorcin zu, die als Bodenkörper Natriumamid enthält, das mit dem zweiwertigen Phenol bis zum maximal erreichbaren Umsatz reagiert hat, so kann man, wie die Versuche 5 und 6 im Vergleich zu den Versuchen 1 und 2 der Tabelle 5a zeigen, keine weiteren NH₃-Mengen mehr entbinden. Erhöht man aber die Menge des 2,5-Dimethylphenols, so wie es bei den Versuchen 7, 8 und 9 der Tabelle 5a der Fall ist, werden 95 bis 97% NH₃ gefunden. Auch das Brenzcatechin läßt sich auf diese Weise, das heißt von einer bestimmten Menge 2,5-Dimethylphenol an, soweit in Reaktion bringen, als es uns mit anderen Methoden bisher möglich war. Das Hydrochinon verhält sich anders. Die Versuche 1 und 5 der Tabelle 5 zeigen, daß auch mit einer sehr großen Menge des einwertigen Phenols keine weiteren NH₃-Mengen zu entbinden sind. Ähnlich verhält sich das Pyrogallol, wie aus den Versuchen 16 und 17 im Vergleich mit den Versuchen 14 und 15 der Tabelle 5a hervorgeht. In diesem Zusammenhang ist es von großem Interesse, daß Hydrochinon bei Zusatz von Hydrochinon-monomethyläther als einwertiges Phenol bereits mit einer relativ geringen Menge dieses Stoffes 75% NH₃ entwickelt (Versuch 14a der Tabelle 5). Es scheint hier eine spezifische Wirkung des Hydrochinon-monomethyläthers vorzuliegen. Mit einem gesiebten Natriumamid findet man sogar 95% der berechneten Menge (Versuch 14; die Menge des Hydrochinon-monomethyläthers ist dabei aber größer als in Versuch 14a).

C. Auch gleichzeitige Zugabe von ein- und mehrwertigem Phenol (Methode 2 der Tabelle 5) kann bei entsprechendem Molverhältnis zur quantitativen Reaktion führen. Die Erklärung bietet nach dem Obigen keine Schwierigkeit. Die Versuche 3, 8, 11, 17 und 18 der Tabelle 5 mögen zum Beleg dienen.

Ähnlich wie bei den mehrwertigen Phenolen gelingt es auch bei den mehrwertigen Alkoholen, quantitative Reaktion mit dem Natriumamid zu erzielen. Wir ließen hier zuerst einen einwertigen Alkohol mit dem Natriumamid ausreagieren und fügten dann den zweiwertigen Alkohol zu. Die Resultate sind in Tabelle 6 enthalten. Sie zeigen, daß bei

Tabelle 6.

Versuchs-Nr.	Alkohole		Mol NaNH ₂ Val 2-wert. Alkohol = γ^{26}	100 · $\frac{\text{Mol 1-wertig}}{\text{Mol 2-wertig}}$	NH ₃ gefunden in % d. Theorie		
	2-wertig	1-wertig			nach		bei Ende d. Versuches
	in Äther gelöst			20 Min.	60 Min.		
1	1,6-Hexan- diol	i-Amyl- alkohol	40	156	65,2	96,7	97,2 (1 ^h 10 ^m)
2	1,6-Hexan- diol	i-Amyl- alkohol	51	194	63,2	94,2	94,7 (1 ^h 10 ^m)
3	1,6-Hexan- diol	Benzyl- phenyl- carbinol	22	53,0	76,8	100,4	100,5 (1 ^h 10 ^m)
4	1,6-Hexan- diol	Benzyl- phenyl- carbinol	19	56,8	77,4	92,0	97,7 (2 ^h 40 ^m)
5	1,10- Decan- diol	i-Amyl- alkohol	71	190	62,8	98,4	102,1 (4 ^h)
6	1,10- Decan- diol	i-Amyl- alkohol	24	264	42,0	83,2	100,0 (2 ^h 20 ^m)

γ -Werten, mit welchen bei den reinen zweiwertigen Alkoholen von einem quantitativen Umsatz keine Rede sein kann, dies unter den angewandten Versuchsbedingungen der Fall ist. Es sind z. B. zu vergleichen der Versuch 7 der Tabelle 4 mit Versuch 3 der Tabelle 6 und der Versuch 9 der Tabelle 4 mit Versuch 6 der Tabelle 6.

Zusammenfassend läßt sich dagen, daß die Natriumamidmethode zur *quantitativen Bestimmung der OH-Gruppen* in organischen Verbindungen *nicht so allgemein* anwendbar ist wie die *Zerewitinoff-Methode*. Man wird quantitative Reaktion erreichen, wenn sich das Natriumsalz der Hydroxyverbindung von der Oberfläche des Natriumamids ablöst. Da dies aber nicht vorauszusagen ist, hat die Methode nur einen geringen analytischen Wert. Es wäre aber möglich, daß ihr unter bestimmten Bedingungen ein *Wert* für die Beantwortung *konstitutioneller und sterischer* Fragen zukommen könnte. In dieser Richtung werden weitere Versuche angestellt werden.

Experimenteller Teil²⁷.

1. Darstellung des Natriumamids.

Das für die Bestimmung verwendete Natriumamid wurde meist selbst hergestellt; bei einigen Versuchen stand auch Natriumamid von der „Ciba“

²⁶ Es wurde nur Korngröße II angewandt; nähere Angaben über die Korngrößen I bis IV finden sich im experimentellen Teil.

zur Verfügung. In den Fällen, in welchen die Reaktion glatt und quantitativ verlief, war kein Einfluß auf die Reaktion durch Natriumamid verschiedener Herkunft zu beobachten. Anders war dies bei den langsam und unvollständig verlaufenden Reaktionen mit mehrwertigen Hydroxyverbindungen; hier erfolgte eine (über die Fehlergrenze hinausgehende) bessere Reaktion — allerdings auch keineswegs quantitativ — wenn Natriumamid, das im Eisengefäß hergestellt oder von der „Ciba“ bezogen war, an Stelle des sonst im Nickeltiegel dargestellten angewandt wurde.

Die Darstellung des Natriumamids erfolgte nach dem Verfahren von *F. W. Bergstrom* [*Org. Syntheses* **20**, 86 (1940)]. Wir hielten uns im allgemeinen an die dort angegebenen Reaktionsbedingungen und verwendeten auch dieselbe Apparatur; es wurde nur der NH_3 -Strom durch einen mit Ätzkali beschickten Trockenturm geleitet, ehe er in das Reaktionsgefäß kam, obwohl in der genannten Arbeit angegeben ist, daß das Trocknen des Gases unnötig sei.

Das mit getrocknetem Ammoniak dargestellte Produkt enthielt nämlich 95% reines Natriumamid, während sonst der Amidgehalt nur 76% betrug.

Es ist nach unseren Erfahrungen besser, das Natriumamid im Nickeltiegel herzustellen, weil dieses Produkt die Gewinnung reproduzierbarer Werte erlaubt.

2. Vorbereitung des Natriumamids für die Bestimmung.

Nach der Darstellung ließen wir das Natriumamid immer im Nickeltiegel erkalten; dann wurde es grob zerkleinert und im Exsikkator in Stickstoffatmosphäre bei gutem Vakuum über P_2O_5 2 Tage getrocknet. Nun läßt sich das Produkt leicht in einer warmen Reibschale pulvern. Vor dem Sieben muß das Natriumamid wieder mindestens 2 Tage lang über P_2O_5 getrocknet werden, da es andernfalls die feinporigen Siebe verklebt.

Wir verwendeten genormte Siebe, die in einen Exsikkator mit bei 100°C getrockneter Watte und getrocknetem Krepppapier fest eingepaßt wurden. Der Siebsatz bestand aus drei runden Sieben von 7,5 cm Durchmesser, die eine Maschenweite von 0,30, 0,15 und 0,060 mm hatten, einem Bodengefäß zur Aufnahme des feinstgepulverten Anteils und einem Deckel.

Zum Sieben wird der mit trockenem Stickstoff gefüllte Exsikkator auf eine Exzenter-Schüttelmaschine gebracht.

Da viele Versuche mit ungesiebttem Natriumamid ausgeführt wurden, muß noch gesagt werden, daß bei dem mechanischen Pulvern immer gleich vorgegangen wurde und bei dem Sieben solcher Präparate die Anteile der verschiedenen Korngrößen nur in geringem Maße schwankten. Von dem gepulverten Natriumamid entsprach der größte Anteil der Korngröße I, das heißt der Durchmesser war größer als 0,30 mm. Fast ebensoviel betrug der feinstgepulverte Anteil, die Korngröße IV (Durchmesser kleiner als 0,060 mm). Rund ein Viertel des gepulverten Natriumamids hatte einen mittleren Durchmesser von 0,15 bis 0,30 mm (Korngröße II) und am kleinsten war der Anteil an Korngröße III (0,060 bis 0,15 mm). Die verschiedenen Korngrößen wurden in kleinen Bechergläsern in einem evakuierten Exsikkator über P_2O_5 und in Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Bei der Vorbereitung des Natriumamids ist vor allem wichtig, es so wenig als möglich der Luft — auch trockener Luft — auszusetzen.

²⁷ Über weitere experimentelle Einzelheiten vgl. *H. Jungwirth*, Dissertation Wien (1951).

Vor Beginn der Bestimmungen soll das Natriumamid im evakuierten Exsikkator mindestens 2 Tage über P_2O_5 getrocknet sein, damit das Auskochen des Natriumamids zur Entfernung von anhaftendem Ammoniak und von Feuchtigkeitsspuren im Lösungsmittel möglichst abgekürzt wird.

3. Gehaltsbestimmung des $NaNH_2$.

Ein Natriumamidpräparat wurde jeweils nach dem Zerreiben auf seinen Gehalt an reinem Natriumamid geprüft.

Die Einwaage an $NaNH_2$ zersetzten wir durch Zutropfen von Alkohol und fingen den entbundenen NH_3 in überschüssiger 0,1 n HCl auf. Nach dem Zersetzen wurde etwas Wasser zugegeben und die Lösung dann bis zur Trockene eingedampft. Zugeben von Wasser und Abdestillieren wiederholten wir noch 2mal und titrierten dann den Säureüberschuß in der Vorlage zurück. Wir verwendeten zur Titration denselben Mischindikator²⁸ wie bei der Bestimmung der Phenole. Zur Kontrolle und zur Bestimmung des Oxydationsgrades wurde die Lauge im Zersetzungskolben ebenfalls titriert. Zur Destillation benützten wir eine Apparatur ähnlich jener bei der N-Bestimmung nach *Kjehldahl*.

4. Reinigung der Lösungsmittel und Substanzen.

Für die Bestimmungen wurden folgende Lösungsmittel verwendet:

1. Benzol,
2. Diäthyläther,
3. Di-n-propyläther.

Absolutes Benzol, das für einzelne Phenole ein ganz brauchbares Lösungsmittel ist, hat vor allem den Nachteil, daß es die mehrwertigen Phenole schlecht löst. Weiters fällt bei diesem Lösungsmittel auch unangenehm auf, daß man ziemlich viel Zeit benötigt, um das Natriumamid von Ammoniakspuren freizukochen. Dieses Auskochen kann über 2 Stdn. dauern.

Von den drei angewandten Lösungsmitteln verdient der gewöhnliche Äther bei weitem den Vorzug vor den beiden anderen. Wenn er, wie üblich, gereinigt, über Natriumdraht gekocht, abdestilliert und über metallischem Natrium aufbewahrt wird, ist er genügend rein für die Bestimmung. Es ist auch die Zeit, in der das Natriumamid ammoniakfrei gekocht wird, bei Verwendung dieses Lösungsmittels relativ kurz (45 Min. bis 1 Std.).

Reinigt man Propyläther in derselben Weise, so reagiert er mit dem Natriumamid noch unter langsamer NH_3 -Entwicklung. Es ist daher nötig, ihn über fein gepulvertem $NaNH_2$ noch 1 Tag lang zu kochen, dann erst zu destillieren und über Natriumdraht aufzubewahren. Das Auskochen des Natriumamids dauert ähnlich lang wie bei Anwendung von Benzol.

Vorbereitung der Substanzen. Die untersuchten Phenole und Alkohole haben wir entweder selbst dargestellt oder im Handel bezogen. Auf jeden Fall aber wurden sie fraktioniert bzw. sublimiert und bis zur Schmp.-Reinheit umkristallisiert.

Die diprimären Glykole des Butans, Butens und Butins stammten von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, der wir dafür bestens danken. Butan- und Butendiol wurden in einer Kolonne im Vak. 2mal fraktioniert. Das Butindiol wurde zuerst der Vakuumdestillation unterworfen und dann 2mal aus Essigester umkristallisiert.

²⁸ *B. Groak*, Biochem. Z. **244**, 294 (1932); Metylenblau + Methylrot in Methylalkohol.

Das 1,6-Hexandiol stellten wir selbst nach zwei verschiedenen Verfahren her. Einmal reduzierten wir den Adipinsäuredimethylester mit Natrium und Alkohol²⁹; das andere Mal gewannen wir dieses Präparat über die Entschwefelung des Adipindithiolbenzylesters mit Raney-Nickel; das Gelingen der Reaktion hängt von der Art und Aufbereitung der Legierung ab. (Vorbereitung des Katalysators nach *Adkins* und *Billica*³⁰, Ausführung der Reduktion in absolutem Äther nach den Angaben von *V. Prelog*, *O. Jeger* und Mitarbeitern³¹.) Diese Methode lieferte aber ein weitaus reineres Präparat als die Reduktion nach *Bouveault-Blanc*. Das Hexandiol wurde aus Äther- Petroläther umkristallisiert.

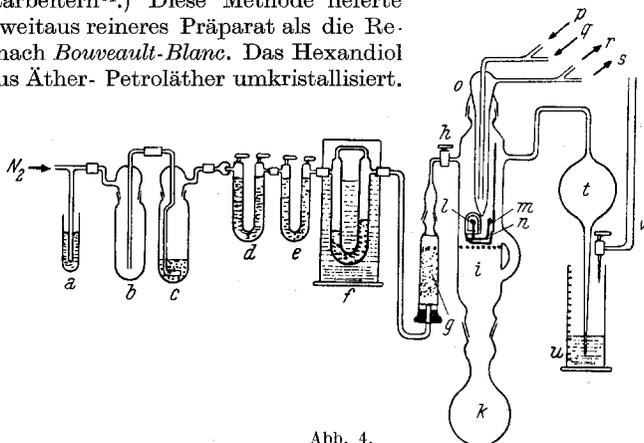


Abb. 4.

- | | | |
|---|---|-------------------------------------|
| a Überdruckventil. | h eingeschlifffener Hahn. | p Zuleitung von der Umlaufpumpe. |
| b Sicherheitsflasche. | i Bestimmungsapparatur mit eingeschmolzener Siebplatte. | q Zuleitung des Kühlwassers. |
| c Waschflasche mit Sinterplatte (alkal. Pyrogallolösung). | k Reaktionskolben. | r Ableitung zurück zur Umlaufpumpe. |
| d Trockenrohr (Blaugel). | l Heber. | s Ableitung des Kühlwassers. |
| e Trockenrohr (P ₂ O ₅). | m Probenäpfchen. | t Sicherheitskugel. |
| f Strömungsmesser. | n Stahleinsatz. | u Vorlage. |
| g Trockenrohr (NS-1) (Anhydron). | o Kühlzapfen. | v Bürette mit 0,1 n HCl. |

5. Apparatur.

Die Apparatur (Abb. 4) besteht aus einem Mittelteil, in den der N₂-Strom durch ein mit Magnesiumperchlorat gefülltes Trockenrohr (*g*) eintritt, dort den in der Reaktion entstandenen Ammoniak mitnimmt und durch das Ableitungsrohr in die mit 0,1 n HCl beschickte Vorlage (*u*) führt.

Der Mittelteil hat eine eingeschmolzene Glassiebplatte, auf die das Näpfchen mit der Probe bei der Bestimmung aufgestellt wird; darunter ist abnehmbar ein 50-ml-Kölbechen (NS-4) zur Aufnahme des Lösungsmittels und des Natriumamids angebracht (*i*—*n*).

Ein Kühlzapfen (*o*) wird mit einem Kappenschliff (NS-4) so aufgesetzt, daß das abfließende Lösungsmittel die Probe in den Reaktionskolben hineinextrahiert. Wir wählten diese Anordnung, um die Probe gelöst mit dem Natriumamid in Berührung zu bringen, da wir befürchteten, daß bei Einwerfen einer Substanz in Form einer Pille ein Teil ungelöst bleiben und so der Reaktion entzogen würde.

²⁹ A. Müller und A. Sauerwald, Mh. Chem. 48, 521 (1927).

³⁰ H. Adkins und H. R. Billica, J. Amer. chem. Soc. 70, 695 (1948).

³¹ V. Prelog, O. Jeger und Mitarb., Helv. chim. Acta 29, 360, 684 (1946).

Um das Abfließen der Probelösung aus dem Nöpfchen zu erleichtern, wurde in dieses ein zirka 2 mm dickes gebogenes Glasröhrchen (*I*) als Heber eingehängt.

6. Ausführung der Bestimmung.

Das Natriumamid wird in den Reaktionskolben eingewogen und 25 ml absoluten Lösungsmittels zugegeben. Dann wird die Apparatur an den gereinigten N_2 -Strom angeschlossen (siehe Abb. 4, *a—e*). Der Gasstrom geht nun durch einen Strömungsmesser (*f*) und wird dort auf konstanten Überdruck eingestellt.

Die Vorlage wird mit destilliertem Wasser 4 cm hoch gefüllt. Man gibt 2 Tropfen Mischindikator zu und stellt mit einem Tropfen 0,1 n HCl auf gerade saure Reaktion ein. Das Ableitungsrohr taucht in die Vorlage bis fast zum Boden ein.

Nun wird die Kühlung eingeschaltet und der Reaktionskolben (*k*) im Bad von 70 bis 80° C vorsichtig angeheizt.

Nach Maßgabe der NH_3 -Entwicklung (kenntlich durch den Farbumschlag des Indikators) wird neue Säure zugegeben, so daß die vorgelegte Lösung immer schwach sauer reagiert. Die $NaNH_2$ -Äthersuspension wird als NH_3 -frei angesehen, wenn ein Tropfen der 0,1 n HCl in mindestens 15 Min. nicht mehr neutralisiert wird.

Ist das Auskochen beendet, unterbricht man das Heizen. Mittels einer Umlaufpumpe leitet man dann durch den Kühler (*o*) 40 bis 50° C warmes Wasser, um beim Aufmachen der Apparatur und Einbringen der Probe die Bildung von Kondenswasser am Kühlzapfen zu vermeiden.

Mittlerweile wurde die Einwaage in das Nöpfchen gegeben; sie soll mindestens 1, aber höchstens 3 Millimol betragen. Das Nöpfchen mit der Probe wird in einen Stahleinsatz gestellt und der Heber eingehängt. Nun erst öffnet man die Apparatur durch Abnehmen des Kühlzapfens — Stickstoffstrom hierbei nicht ausschalten — und stellt das Nöpfchen im Einsatz³² auf die Siebplatte. Der Kühler wird sofort wieder aufgesetzt. Wenn der Kühlzapfen wieder an seinem Platz ist, wartet man kurze Zeit, ehe wieder angeheizt wird, damit der trockene Stickstoff etwa eingedrungene Luft verdrängen kann. Die Zeit zwischen dem Unterbrechen der Heizung und dem Wiederanheizen beträgt, je nachdem, ob eine oder zwei Apparaturen gleichzeitig bedient werden, 20 bis 30 Min. In dieser Zeit wird die Vorlage ausgespült und mit frischem, destilliertem Wasser gefüllt. Und wieder stellt man auf eben saure Reaktion ein.

Nun schaltet man den Kühler auf Leitungswasser um und heizt den Reaktionskolben im Bad wieder an. Wenn der Äther kocht, füllt sich das Probenöpfchen bald mit dem vom Kühler abtropfenden Lösungsmittel und die gelöste Substanz fließt durch den Heber in den Reaktionskolben. Die Zeit, zu welcher der erste Farbumschlag stattfindet, wird als Anfangspunkt der Zeit-Umsatzkurve genommen. Man läßt nun sofort neue Säure nachfließen, notiert sich die zugesetzte Menge und dann die Zeit, wann sie verbraucht ist.

³² Um das Einführen der Probe zu erleichtern, ist an dem Stahleinsatz ein 2 mm dicker Draht angelötet. Die Einsatzwand hat zwei gegenüberliegende 1,5 bis 2 mm breite Schlitze, damit die Lösungsgeschwindigkeit beobachtet werden kann.