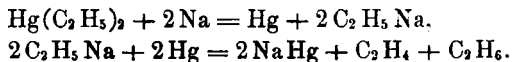


Mitteilungen.

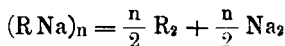
304. Paul Schorigin: Über die Natriumalkyle und über ihre Reaktion mit den Äthern.

[Mitt. aus dem Chem. Laborat. der Kais. Techn. Hochschule zu Moskau.]
(Eingeg. am 30. Mai 1910; mitgeteilt in der Sitzung am 13. Juni von
Hrn. C. Mannich.)

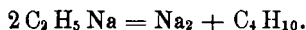
In Fortsetzung meiner früheren Arbeiten¹⁾ über die metallorganischen Natriumverbindungen habe ich die Zersetzung von Natriumäthyl durch Wärme näher untersucht, denn in der Literatur finden sich über diesen Gegenstand nur dürftige und widersprechende Angaben. Nach Buckton²⁾ zersetzt sich Natriumäthyl in folgendem Sinne:



Nach dieser Gleichung müssen Äthan und Äthylen im gleichen Volumen entstehen; Buckton hatte aber diese Folgerung experimentell nicht geprüft. Nach Krafft und Göttig³⁾ soll die Zersetzung von metallorganischen Natriumverbindungen in anderer Richtung erfolgen:



oder in unserem Falle:



Bei meinen Versuchen wurde das Gesamtvolumen von entstandenen Gasen gemessen und das erhaltene Gasgemisch nach den üblichen Methoden analysiert. Es erwies sich, daß diese Gase aus einem Gemisch von Äthan und Äthylen bestehen (Butan wurde nicht gefunden), und daß bei völligem Abschluß von Feuchtigkeit diese beiden Gasarten in annähernd gleichem Volumen anwesend sind; bei sechs Versuchen wurde das Verhältnis Äthan : Äthylen 0.98; 1.007; 1.06; 0.96; 1.02; 0.98; im Mittel = 1.001 gefunden. Die Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren verändert dieses Verhältnis sehr, denn Wasser reagiert mit Natriumäthyl unter Äthanbildung.

Das Verhältnis Äthan : Äthylen wird in diesem Falle selbstverständlich größer als 1.

Bei Einwirkung von Natrium auf Quecksilberdiäthyl in einer Lösung von trockenem Petroläther oder Hexan beobachtet man die Bildung

¹⁾ Diese Berichte **40**, 3111 [1907]; **41**, 2711, 2717, 2723 [1908].

²⁾ Ann. d. Chem. **112**, 220 [1859]. ³⁾ Diese Berichte **21**, 3180 [1888].

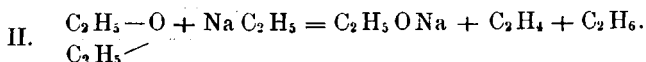
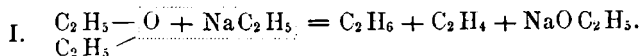
von schwarzen selbstentzündlichen Krusten auf der blanken Natriumoberfläche, welche offenbar ein Gemisch von Natriumäthyl und Natriumamalgam enthalten, die Flüssigkeit selbst bleibt aber klar. Merkwürdigerweise verläuft diese Reaktion ganz anders, wenn man anstatt Petroleumäther absoluten Äthyläther (sorgfältig von Alkohol befreit, über Natrium destilliert und aufbewahrt) verwendet; bei derselben Versuchsanordnung (in einer Wasserstoff-Atmosphäre) bildet sich dabei ein voluminöser grauweißer Niederschlag, welcher nur bisweilen selbstentzündlich ist; er löst sich klar in Wasser und die Lösung enthält Alkohol. Dieser Niederschlag ist offenbar Natriumalkoholat:



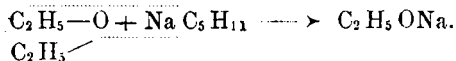
Die Richtigkeit dieser Voraussetzung habe ich experimentell geprüft:

1. durch die Analyse (Natriumbestimmung) des betreffenden Niederschlags;
2. durch die Isolierung von Äthylalkohol, welcher bei der Auflösung des Niederschlags im Wasser entsteht (Ausbeute ca. 33% der theoretischen);
3. durch Volumenmessung und Gasanalyse der gasförmigen Reaktionsprodukte; die Ausbeute an Äthan und Äthylen wurde dabei zu 80% der theoretischen gefunden.

Diese Reaktion könnte man bezüglich ihres Verlaufs auf zweierlei Weise formulieren:



Nach beiden Schematen erhält man dieselben Reaktionsprodukte; um zwischen ihnen zu entscheiden, habe ich die Einwirkung von Natriumisoamyl (aus Quecksilberdiisoamyl und Natrium) auf Äthyläther untersucht. Es erwies sich, daß dabei Äthylalkohol mit einer Ausbeute von 34% der theoretischen entsteht; die Bildung von Isoamylalkohol wurde nicht beobachtet. Die erhaltenen Resultate sprechen also für das zweite Schema:

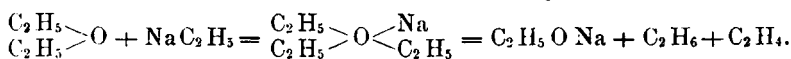


Diese Annahme wurde weiter bestätigt durch die Untersuchung der Reaktion zwischen Natriumäthyl und Phenetol, bei welcher Phenol mit einer Ausbeute von 50—60% der theoretischen gebildet wird.

In derselben Weise reagiert mit Natriumäthyl auch Anisol.

Diese neue Reaktion scheint mir sehr merkwürdig zu sein, denn sie zeigt, in welchem Grade die Natriumalkyle den metallorganischen Magnesiumverbindungen an Reaktionsfähigkeit überlegen sind. Die individuellen magnesiumorganischen Verbindungen bilden mit den Äthern bekanntlich ¹⁾ außerordentlich leicht sehr beständige komplexe Verbindungen $MgRX.Ae$ und $MgRX.2Ae$; dieselben Äther werden durch Natriumalkyle einfach zersetzt, obgleich sie im allgemeinen die beständigsten organischen Verbindungen repräsentieren.

Man kann allerdings auch in diesem Falle als die erste Phase eine Addition und die Bildung von komplexen Molekeln annehmen; in der zweiten Phase zerfallen dann diese Komplexe:



Die Arbeit wird fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

Die Zersetzung von Natriumäthyl.

Die Zersetzung von Natriumäthyl und die Ansammlung der entweichenden Gase wurde in einem einfachen Apparate ausgeführt, welcher im wesentlichen aus einem Kolben (von ca. 500 ccm Inhalt) mit Rückflußkühler und einem Gasometer (aus Glas von ca. 4 l Inhalt) bestand. Durch den Kork, welcher den Rückflußkühler mit dem Kolben verbindet, gehen noch ein Trichter (mit Hahn) und ein Zuleitungsrohr für den Stickstoff (ebenfalls mit einem Hahn). Das obere Ende des inneren Rohres des Rückflußkühlers ist verlängert, nach unten gebogen und mit zwei U-Röhren verbunden, welche mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther bis auf -80° abgekühlt werden. Diese U-Röhren verbindet man während des Versuchs an der anderen Seite mit dem oberen Hahn des Gasometers; als Sperrflüssigkeit verwendet man eine Lösung von ca. 350 g Kochsalz und ca. 100 g Kaliumhydroxyd in 1 l Wasser. Die Gase, welche aus dem Kolben entweichen, streichen also zuerst durch den Rückflußkühler, dann durch die abgekühlten U-Röhren und verdrängen aus dem Gasometer die Sperrflüssigkeit, welche daraus unten ausfließt. Das Ausflußrohr konnte so eingestellt werden, daß seine Öffnung immer in gleichem Niveau mit der Sperrflüssigkeit des Gasometers sich befand; dadurch wurde das Reaktionsgemisch stets unter Atmosphärendruck gehalten und ein Gasverlust sicher vermieden.

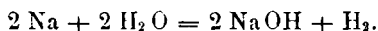
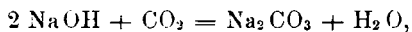
Alle Teile des Apparates werden vor dem Versuche sorgfältig getrocknet; nun preßt man in den Kolben 11—12 g Natriumdraht und verdrängt die Luft durch trocknen, reinen Stickstoff; dann stellt man den Stickstoffstrom ab, indem man den Hahn des Zuleitungsrohres verschließt, gießt in den

¹⁾ Siehe die Arbeiten von Tschelinzeff, diese Berichte 39, 773, 1674, 1687 [1906] und a. a. O.

Kolben durch den Trichter 12.9 g ($\frac{1}{20}$ Grammmol.) Quecksilberdiäthyl, verbindet den Apparat mit dem Gasometer und erwärmt den Kolben auf einem Ölbad. Der Natriumdraht bedeckt sich dabei mit schwarzen Krusten, schmilzt und, wenn die Temperatur 100° erreicht, so beginnt eine heftige Gasentwicklung. Nach 2.5—3 Stunden, während welcher man die Temperatur allmählich bis auf 170° steigert, hört diese Gasentwicklung auf; man entfernt das Ölbad und treibt die Gase aus dem Apparat in den Gasometer durch einen raschen Strom von reiner, sorgfältig getrockneter Kohlensäure über. Nach 30 Minuten verschließt man den Gasometer; nach einer Stunde wird das erhaltene Gasvolumen abgelesen (das Gasometer war vorher auf Zehntel-Liter graduirt) und die Flüssigkeitssäule, unter deren Druck die Gase sich befinden, gemessen (spez. Gewicht der Sperrflüssigkeit = 1.24); ebenso werden markiert der Barometerstand und die Temperatur, damit man das erhaltene Volumen auf 0° und 760 mm reduzieren kann. Die Gase wurden dann nach den üblichen Methoden analysiert; die folgende Tabelle enthält die Resultate von drei solchen Versuchen; jedesmal wurde dieselbe Menge von Quecksilberdiäthyl (12.9 g) verwandt.

Gesamtvolumen in ccm (0° und 760 mm)	2898	2927	2985
Prozentgehalt an Äthan	33.46	33.29	31.53
» » Äthylen	34.17	33.06	29.66
Volumen an Äthan in ccm	970	974	941
» » Äthylen in ccm	990	968	886
Verhältnis dieser Volumina	0.98	1.007	1.06

Die Gase enthalten noch eine schwankende Menge von Wasserstoff, ca. 3—5 %. Daß der ungesättigte Kohlenwasserstoff, welcher bei der Gasanalyse durch Bromwasser absorbiert wurde, wirklich Äthylen ist, habe ich durch die Darstellung von Äthylenbromid bewiesen. Die Identität des übrig bleibenden gesättigten Kohlenwasserstoffes mit Äthan folgt unzweifelhaft aus dem Verhältnisse der Volumenkontraktionen, welche bei der Explosion seines Gemisches mit Sauerstoff und darauffolgender Behandlung mit Kalilauge beobachtet wurde; im Falle von Äthan muß nämlich die zweite Volumenkontraktion 0.8 der ersten sein, was auch tatsächlich beobachtet wurde, wenn die Beimengung von Wasserstoff vorher mit Hilfe von Palladiumasbest verbrannt worden war. Die Beimischung von Wasserstoff ist wahrscheinlich durch die Gegenwart von unvermeidlichen Feuchtigkeitsspuren bedingt; beim Pressen von Natriumdraht bildet sich auf der Oberfläche des Natriums eine gewisse Menge von Natriumhydroxyd; in der letzten Phase des Versuches, beim Durchleiten von Kohlensäure, muß dann Wasserstoff entstehen:



In den bis auf -80° abgekühlten U-Röhren erhält man nach der Beendigung des Versuches keine Flüssigkeit, was entschieden gegen die Bildung von Butan spricht.

Wenn man die Versuchsanordnung etwas verändert, indem man die Gase, welche nach der Beendigung der Reaktion aus dem Kolben durch die Kohlensäure verdrängt werden, in einem zweiten Gasometer gesondert ansammelt, so zeigt sich, daß die in beiden Gasometern aufgefangenen Gase verschiedene Zusammensetzung haben. Die Gase im ersten Gasometer enthalten mehr Äthan als Äthylen; im zweiten Gasometer findet das Umgekehrte statt, und zwar so, daß das Gesamtvolumen von Äthan sehr nahe gleich dem Gesamtvolumen von Äthylen ist. Die folgende Tabelle, welche die Resultate von drei solchen Versuchen enthält, veranschaulicht diese Verhältnisse.

Erstes Gasometer.			
Gesamtvolumen in ccm (0° und 760 mm)	2018	2000	2027
Prozentgehalt an Äthan	37.32	38.52	38.92
» » Äthylen	24.55	23.80	25.41
Volumen an Äthan in ccm	758	770	789
» » Äthylen in ccm	495	476	515
Verhältnis dieser Volumina	1.52	1.62	1.53
Zweites Gasometer.			
Gesamtvolumen in ccm (0° und 760 mm)	1074	1098	1016
Prozentgehalt an Äthan	18.30	18.63	18.83
» » Äthylen	46.28	42.80	47.64
Volumen an Äthan in ccm	197	204	191
» » Äthylen in ccm	496	478	484
Verhältnis dieser Volumina	0.39	0.42	0.39
Gesamtvolumen an Äthan in ccm	950	974	980
» » Äthylen in ccm	991	954	999
Verhältnis dieser Volumina	0.96	1.02	0.98

Da die Diffusionsgeschwindigkeiten von Äthan und Äthylen sich nur sehr wenig von einander unterscheiden, so wäre es für die Erklärung dieser eigentümlichen Verhältnisse am einfachsten anzunehmen, daß die Zersetzung von Natriumäthyl in zwei oder mehreren Phasen verläuft, indem zuerst Äthan und zuletzt Äthylen entweicht. Diese Annahme scheint indessen unhaltbar zu sein, denn es wäre schwierig, eine solche einfache Reaktion zu zergliedern.

Vielmehr muß man annehmen, daß Äthylen, welches auch im Anfange der Zersetzung im gleichen Volumen wie Äthan entsteht, mit irgend welchem Reaktionsprodukte, bezw. Reaktionskomponenten eine Lösung oder ein labiles Additionsprodukt bildet, welches dann mit der Zeit und mit der Erhöhung der Temperatur zersetzt wird.

Natriumäthyl und Äthyläther.

Bei der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Quecksilberdiäthyl in absolutem, sorgfältig von Alkohol gereinigtem, über Natrium destilliertem Äther bildet sich in der Flüssigkeit (in einer Wasserstoff-Atmosphäre) sehr rasch ein voluminöser, grauweißer Niederschlag, und das Reaktionsgemisch gerät in heftiges Sieden. Der Niederschlag wurde ohne Luftzutritt (im Wasserstoffstrom) in einem Goskeschen Asbest-Filtrierrohr abfiltriert und mit absolutem Äther gewaschen. Ein Teil dieses Niederschlages wurde dann aus dem Rohr schnell herausgenommen, im Vakuumexsiccator getrocknet, abgewogen, in Wasser aufgelöst, mit Schwefelsäure abgedampft und gegläht.

0.2702 g Sbst.: 0.2943 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$. Ber. Na 33.85. Gef. Na 35.32.

Der Mehrgehalt an Natrium erklärt sich leicht durch die Beimengung von kleineren Mengen metallischen Natriums; vielleicht ist auch etwas Natriumäthyl anwesend.

Der andere Teil des gesammelten Niederschlages wurde im Wasser gelöst, die Lösung angesäuert und destilliert; die ersten 5 ccm wurden mit geglähter Pottasche gesättigt, die obere Schicht abgetrennt und destilliert: alles geht bei $77-79^\circ$ über (ca. 0.5 g).

Um bei dieser Reaktion Äthylalkohol in größerer Menge und bequemer zu erhalten, habe ich folgende Versuchsanordnung benutzt.

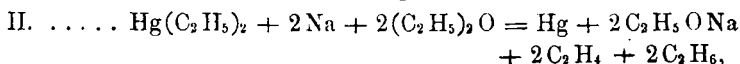
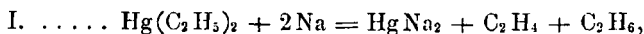
In einen Kolben, welcher mit einem Rückflußkühler, Trichter (mit Hahn) und Zuleitungsrohr für Wasserstoff versehen ist, preßt man 6 g Natriumdraht und gießt 75 ccm absoluten Äther ein; während des ganzen Versuchs wird ein Strom von reinem trockenem Wasserstoff durchgeleitet. Wenn die Luft aus dem Apparat verdrängt ist, gießt man durch den Trichter 25 g Quecksilberdiäthyl hinzu; sobald das Sieden nachgelassen hat, erwärmt man den Kolben auf einem Wasserbade während einer Stunde. Nach dem Erkalten versetzt man mit absolutem Äther und fügt vorsichtig Wasser hinzu. Die wäßrige Schicht wird abgetrennt, mit Schwefelsäure neutralisiert und destilliert; dabei wird nur das erste Drittel des Destillats gesammelt und von neuem destilliert; die ersten 20 ccm werden mit Pottasche gesättigt, die obere Schicht abgehoben, mit geglähter Pottasche getrocknet und destilliert; man erhält dabei ca. 3.5 g einer farblosen, leichtbeweglichen Flüssigkeit mit Alkoholgeruch und Sdp. 78° ; sie zeigt eine intensive Jodoform-Reaktion. Um das erhaltene Produkt noch sicherer mit Äthylalkohol zu identifizieren, habe ich noch seinen *p*-Nitrobenzoesäureester nach Buchner und Meisenheimer¹⁾ dargestellt und den richtigen Schmp. $56-57^\circ$ gefunden.

Für die Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte habe ich denselben Apparat benutzt, welcher schon oben beschrieben wurde (s. die Zer-

¹⁾ Diese Berichte **38**, 624 [1905].

setzung von Natriumäthyl). In dem Kolben befinden sich 5 g Natriumdraht und 40 ccm absoluter Äther (sorgfältig von Alkohol gereinigt und über Natrium destilliert), die Luft wird durch reinen trocknen Stickstoff verdrängt; man gießt nun durch den Trichter 6.5 g Quecksilberdiäthyl hinzu; der Stickstoffstrom wird abgestellt und der Apparat mit dem Gasometer verbunden; die U-Röhren werden dabei mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther bis auf -80° abgekühlt. Die Reaktion beginnt sogleich nach dem Zugießen von Quecksilberdiäthyl, sie wird von lebhafter Gasentwicklung begleitet. Nach einer halben Stunde erwärmt man den Kolben bis auf 60° ; nach 70 Minuten von dem Beginn der Reaktion an hört die Gasentwicklung auf, das Bad wird entfernt und die im Kolben anwesenden Gase durch einen Kohlensäurestrom in dasselbe Gasometer getrieben. Das auf 0° und 760 mm reduzierte Volumen erwies sich gleich 2675 ccm; die Gasanalyse ergab, daß die Gase 33.88 % Äthan und 33.82 % Äthylen enthalten; das Volumen des erhaltenen Äthans ist also gleich 905 ccm, das Volumen des Äthylens 906 ccm, das Verhältnis dieser beiden Volumina ist gleich 0.999.

Die Versuche über die Zersetzung von Natriumäthyl haben gezeigt, daß auch bei jener Reaktion ein Gemisch von gleichen Volumina Äthan und Äthylen entsteht; wenn man aber die betreffenden Gleichungen miteinander vergleicht:



so sieht man, daß bei der zweiten Reaktion das doppelte Gasvolumen gebildet wird; das findet auch in Wirklichkeit statt: bei den Versuchen von der ersten Art habe ich aus 13 g Quecksilberdiäthyl je 950—980 ccm Äthan und Äthylen erhalten; in Gegenwart von Äther habe ich aus 6.5 g Quecksilberdiäthyl je 905—906 ccm Äthan und Äthylen erhalten. Die maximalen Gasvolumina von Äthan und Äthylen, welche theoretisch aus 13 g Quecksilberdiäthyl bei der Einwirkung von Natrium entstehen können, sind je gleich 1120 ccm (0° und 760 mm): ebensoviel Äthan und Äthylen können theoretisch aus 6.5 g Quecksilberdiäthyl bei der Einwirkung von Natrium und Äther gebildet werden; daraus folgt, daß die Ausbeute an Äthan und Äthylen bei dem soeben beschriebenen Versuche 80 % der Theorie beträgt.

Natriumisoamyl und Äthyläther.

Die Versuchsordnung bleibt genau dieselbe wie bei der soeben beschriebenen Einwirkung von Natriumäthyl auf Äthyläther. Man nimmt ein Gemisch von 125 ccm absolutem Äther (über Natrium destilliert), 7 g Natriumdraht und 25 g Quecksilberdiisoamyl und erhält schließlich ca. 2.3 g Äthylalkohol, Sdp. 78° . Die Ausbeute beträgt 34 % der Theorie.

Natriumäthyl und Phenetol.

Man nimmt ein Gemisch von 6 g Natriumdraht, 60 ccm Hexan, 25 g Quecksilberdiäthyl und 40 ccm Phenetol¹⁾. Die Reaktion beginnt von selbst, in der Flüssigkeit entsteht ein weißer Niederschlag und das Gemisch gerät in heftiges Sieden; wenn das Sieden nachgelassen hat, erwärmt man den Kolben auf einem Ölbad während 2 Stdn. auf 80–140°. Nach dem Erkalten versetzt man mit 100 ccm Hexan und dann vorsichtig mit Wasser. Die wäßrige Schicht wird abgetrennt, angesäuert und mit Wasserdampf destilliert; die ersten 250 ccm des Destillats sättigt man mit Kochsalz und zieht mit Äther aus; die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, abgedampft und der Rückstand überdestilliert; fast die ganze Menge geht bei 182–183° über, und das farblose Destillat erstarrt zu einer strahligen, schnee-weißen Masse. Ausbeute ca. 10–12 g; die Substanz hat den Schmp. 41.5–42° und riecht intensiv nach Phenol; ihre Lösung wird intensiv violett durch Eisenchlorid gefärbt. Um das erhaltene Produkt noch präziser mit dem Phenol zu identifizieren, habe ich seinen Benzoessäureester dargestellt und den richtigen Schmp. 68–69° gefunden.

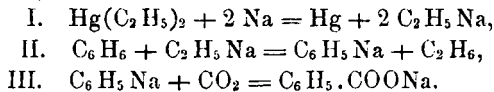
Ebenso verläuft die Einwirkung von Natriumäthyl auf Anisol; die Ausbeute an Phenol scheint in diesem Fall etwas geringer zu sein.

305. Paul Schorigin: Neue Synthese aromatischer Carbon-säuren aus den Kohlenwasserstoffen.

[II. Mitteilung.]

(Eingeg. am 30. Mai 1910; mitget. in der Sitz. am 13. Juni von Hrn. C. Mannich.)

In der ersten Mitteilung²⁾ über diesen Gegenstand hatte ich gezeigt, daß bei der Einwirkung trockner Kohlensäure auf ein Gemisch von Natrium, Quecksilberdiäthyl (bzw. Zinkdiäthyl) und Benzol Benzoessäure entsteht. Ich hatte damals die Vermutung ausgesprochen, daß die Reaktion folgenderweise verläuft:



Seitdem ist es mir gelungen, die Richtigkeit dieser Auffassung durch die Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte zu beweisen. In der voranstehenden Abhandlung habe ich gezeigt, daß bei der Zersetzung von Natriumäthyl ein Gasgemisch entsteht, welches Äthan und Äthylen zu gleichen Volumina enthält.

¹⁾ Phenetol wurde von Kahlbaum bezogen und dreimal über Natrium destilliert.

²⁾ Diese Berichte **41**, 2723 [1908].