Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg.

95. Über das aus Natrium und Brombenzol entstehende
dunkelblaue Bromnatrium und über die Fittigsche
Reaktion;

von

Ernst Mohr.

Bei der Darstellung von Diphenyl aus Brombenzol und Natrium oder von Äthylbenzol aus Bromäthyl, Brombenzol und Natrium und bei vielen ähnlichen Reaktionen überzieht sich das Natrium immer mit einer dunkelblauen Kruste, die unter Umständen zu einem ziemlich feinkörnigen dunkelblauen Pulver zerfällt. Nach der Reaktionsgleichung

sollte man die Entstehung eines weißen, kochsalzähnlichen Niederschlags erwarten, der aber unter den gewöhnlich eingehaltenen Reaktionsbedingungen nie entsteht. Da heutzutage bei Benutzung der Natriumpresse das blaue Pulver recht einfach und leicht bereitet werden kann, habe ich einige orientierende Versuche zu seiner Untersuchung unternommen. In ein mit natriumtrockenem Äther etwa zur Hälfte gefülltes, großes Reagensglas (ca. 4–5 cm weit, ca. 20 cm lang) wird etwa 7 g Natriumdraht eingepreßt¹⁾, etwas zusammengedrückt und mit einem dicken, am unteren Ende breit gedrückten Glasstab von 12–15 cm Länge beschwert. Dann gießt man etwa 100 ccm mit Chlorcalcium getrocknetes Brombenzol (d. i. etwas mehr als 3 Mol. auf 1 At. Na) hinzu und erwärmt etwa 8 Stunden lang im Wasserbad auf 45°–55° am Rückflußkühler. Schon nach kurzer Zeit beginnen an vielen einzelnen Stellen der blanken Oberfläche des Natriumdrahtes dunkelblaue Flecken sich zu

¹⁾ Bei einer Umdrehung der hiesigen Natriumpresse tritt etwa 1,734 g Natriumdraht aus.

bilden, die sich allmählich immer mehr ausdehnen und Krusten bilden. Zum Schluß ist der ganze Draht zu einem dunkelblauen Pulver zerfallen, welches schwerer als die Flüssigkeit ist, und in welchem keine Spur blanken Natriums mehr zu erkennen ist. Die ätherische Brombenzollösung färbt sich schon sehr bald nach Versuchsbeginn hellbraun, obwohl man nach der Reaktionsgleichung und unter den vorliegenden Verhältnissen die Bildung dunkelgefärbter Substanzen kaum erwarten sollte. Erwärmt man den Gefäßinhalt nicht, sondern läßt man ihn bei Zimmertemperatur stehen, so verläuft die Reaktion unter denselben Erscheinungen, nur langsamer.

Nach beendigter Umsetzung gießt man die erkaltete, braune, grün fluoreszierende Flüssigkeit von dem schweren, blauen Pulver vorsichtig ab und wäscht das Pulver 7- bis 10-mal hintereinander unter Umschwenken mit immer wieder erneuertem natriumtrockenem Äther. Hierbei muß man darauf achten, daß das blaue Pulver mit der Luft gar nicht, oder nur möglichst wenig in Berührung kommt. Nachdem das letzte Ätherquantum abgegossen ist, verbindet man unter Zwischenschaltung eines Chlorcalciumrohres das Gefäß mit der Wasserluftpumpe, und evacuirt etwa 15 Minuten lang. Wenn das blaue Pulver vollkommen trocken geworden ist, läßt man trockene Luft langsam eintreten. Im Exsikkator kann man das Pulver tage- und wochenlang aufbewahren, ohne daß seine Farbe sich merklich ändert.

Unter dem Mikroskop zeigt das blaue, undurchsichtige Pulver keine kristallinische Struktur; an der Luft, und besonders schnell beim Dartüberhinhauchen, wird es schnell weiß mit schwachem Stich ins Gelbliche. Die Körner ändern hierbei ihre Gestalt und ihre Größe gar nicht und werden auch nicht rissig. Beim Übergießen mit Wasser verschwindet die dunkelblaue Farbe sofort und das entfärbte Pulver geht fast völlig in Lösung. Ungelöst bleibt nur eine geringe Menge organischer Substanz in Gestalt brauner Klümpchen und Flocken; manchmal scheiden sich auch kleine, bräunliche Öltropfen ab, die schwerer als Wasser sind. Daß dies tatsächlich organische Substanz ist, erkennt man daran, daß das blaue Pulver beim Erhitzen zunächst gelblich-weiß, dann aber schnell schwarz wird. Die Menge dieser organischen Substanz ist nur gering,

denn der Hauptbestandteil des blauen Pulvers ist Bromnatrium. Zur Bestimmung des letzteren wurde die von der braunen, organischen Substanz abfiltrierte, klare, wässrige Lösung mit Salpetersäure schwach angesäuert und mit Silbernitrat gefällt. Zwei in gleicher Weise bereitete Proben des blauen Pulvers enthielten 98,3% bzw. 91,3% NaBr. Diese großen Differenzen scheinen ihren Hauptgrund in der Anwesenheit wechselnder Mengen organischer Substanzen zu haben.

Herr Prof. Krafft machte mich freundlichst darauf aufmerksam, daß er¹⁾ und früher schon mehrere andere Chemiker die Vermutung ausgesprochen haben, daß das Halogennatrium in diesen und ähnlichen Fällen durch organische Natriumverbindungen gefärbt sei. Hiermit würde übereinstimmen, daß trotz 7- bis 10-maligen Ausschüttelns mit Äther dem blauen Salze seine organischen Bestandteile nicht oder nur unvollständig entzogen wurden. Trotzdem möchte ich die Vermutung, daß die blaue Farbe des Salzes einen anderen Grund habe, nicht ganz von der Hand weisen. Kann man nicht das blaue Bromnatrium mit dem bekannten blauen Steinsalz in Parallele stellen? Das heißt also: könnte nicht vielleicht die blaue Farbe des Bromnatriums von kleinen Mengen fein verteilten metallischen Natriums oder von Natriumsubbromid, Na_2Br , herrühren? Die Menge des „färbenden“ Natriums bzw. der färbenden Natriumverbindung ist nur sehr gering. Die wässrige Lösung des blauen Bromnatriums reagiert schwach alkalisch. Durch Titration wurde z. B. bestimmt, daß in der bereits erwähnten Salzprobe, welche 91,3% NaBr enthielt, auf 1000 Moleküle Bromnatrium etwa 6—7 Atome „färbendes“ Natrium kommen, während in einer anderen Salzprobe, die aus Natrium mit Bromäthyl und Brombenzol gewonnen worden war, auf 1000 Moleküle Bromnatrium 12—13 Atome „färbendes“ Natrium kommen. Rechnet man diese Zahlen auf Gewichtsprocente um, so sieht man, daß diese sehr dunkelblau gefärbten Salzproben nur etwa 0,1 bis 0,3 Gewichtsprocente „färbendes“ Natrium enthalten.

Nimmt man an, daß die alkalische Reaktion der wässrigen Lösung etwa auf die Anwesenheit des immer noch hypothetischen

¹⁾ F. Krafft und J. Göttig, Ber. 21, 3187 (1868).

Phenylnatriums, $C_6H_5.Na$, in dem blauen Salze zurückzuführen sei¹⁾, so ergibt sich aus den Titrationen, daß in dem blauen Salze nur ca. 0,4 bis 1,3% C_6H_5Na enthalten ist. Es verbleibt also auch bei dieser Annahme noch ein in einzelnen Fällen recht großes ungedecktes Defizit²⁾, welches wohl nur durch die Annahme gedeutet werden kann, daß das blaue Salz trotz des häufigen Auswaschens mit Äther noch irgendwelche organische Substanzen enthielt, von denen zunächst noch unbekannt ist, ob sie wesentliche Bestandteile des blauen Salzes sind oder nicht.

Daß das oben vermutungsweise bereits erwähnte Phenylnatrium bei der Fittigschen Synthese als Zwischenprodukt anzunehmen ist, dafür sprechen mehrere Gründe.³⁾ Die Formulierung:

ist meines Erachtens a priori mindestens ebenso plausibel, wie die bisher allgemein übliche Bruttogleichung:

Ferner hat Kekulé nachgewiesen⁴⁾, daß Natrium und Brombenzol in ätherischer oder benzolischer Lösung bei Wasserbadtemperatur mit Kohlendioxyd benzoësaures Natrium liefert. Es ist bemerkenswert, daß auch bei dieser Reaktion das Natrium sich mit dunkelblauen Krusten, und nicht mit weißem Bromnatrium überzieht. Eine einleuchtende Deutung dieser Benzoësäurebildung ist ohne die Annahme der intermediären Bildung von Phenylnatrium doch wohl kaum möglich. Zugunsten dieser Annahme spricht ferner noch die Tatsache, daß bei der Aufarbeitung neben benzoësaurem Natrium und Diphenyl wahrscheinlich Benzophenon und noch ein drittes Produkt aufgefunden wurde, in welchem Kekulé⁵⁾ Benzoësäurephenylester, $C_6H_5.CO.O.C_6H_5$, vermutete. Die Bildung des Benzo-

¹⁾ $C_6H_5.Na + H_2O = C_6H_6 + NaOH$.

²⁾ In dem oben erwähnten Falle z. B.: $100 - [91,3 + 0,4] = 8,3\%$.

³⁾ Auch Krafft nimmt bei einer ähnlichen Reaktion ein Natriumalkyl als Zwischenprodukt an (Ber. 21, 3187 [1888]).

⁴⁾ Kekulé, Ann. Chem. 137, 178 (1866).

⁵⁾ Kekulé, Ann. Chem. 137, 181 (1866).

phenons unter diesen Umständen ist recht einfach zu deuten. G. Schroeter¹⁾ und R. Meyer und K. Tögel²⁾ haben festgestellt, daß beim schnellen Einleiten von Kohlendioxyd in eine ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid bei mangelhafter Kühlung neben benzoësaurem Brommagnesium Benzophenon und Triphenylcarbinol (bzw. deren Brommagnesiumverbindungen) und Triphenylmethan (durch Reduktion aus Triphenylcarbinol) entstehen³⁾ infolge sekundärer Einwirkung des überschüssigen Phenylmagnesiumbromids auf das primär gebildete benzoësaure Brommagnesium:

Ganz ähnlich wird wohl auch der Reaktionsverlauf bei dem Kekulé'schen Versuch gewesen sein. Ob der vermeintliche Benzoesäurephenylester vielleicht Triphenylcarbinol oder Triphenylmethan war, muß dahingestellt bleiben; zur besseren Übersicht seien die Schmelz- und Siedepunkte dieser Substanzen hier zusammengestellt:

Benzoësäurephenylester,	Schmelzp.:	71°;	Siedep.:	314°.
Triphenylmethan,	„	92°;	„	358°.
Triphenylcarbinol	„	163°;	„	über 360°.

Mit der Frage nach dem Phenylnatrium ist übrigens das Problem der auf den ersten Blick so einfach erscheinenden Fittig'schen Reaktion durchaus nicht erschöpft. Weiler⁴⁾ und andere haben wiederholt gezeigt, welch' merkwürdige und unerwartete Nebenprodukte bei dieser Reaktion oft in überraschender Menge entstehen, und wie schwierig die Deutung dieser Nebenreaktionen ist.

Die hier mitgeteilten Versuche, bei denen mich Herr Dr. Wunsch aufs beste unterstützte, betrachte ich nur als vorläufige; ich hoffe, sie später vervollständigen zu können.

¹⁾ G. Schroeter, Ber. 36, 3005 (1903).

²⁾ R. Meyer und K. Tögel, Ann. Chem. 347, 55 (1906).

³⁾ Bei vorsichtiger Versuchsausführung entsteht im wesentlichen nur benzoësaures Brommagnesium.

⁴⁾ Weiler, Ber. 29, 115 (1896); 32, 1056 (1899); 33, 334 (1901).