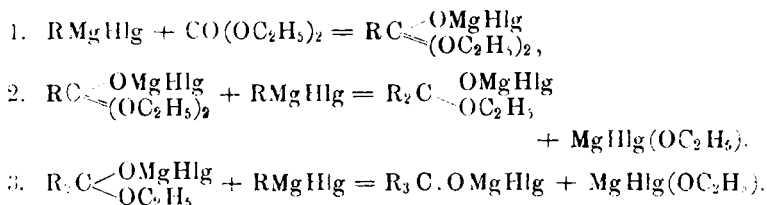


91. A. E. Tschitschibabin: Neue Synthesen mit Hilfe der magnesiumorganischen Verbindungen.

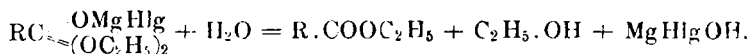
(Eingeg. am 14. Januar 1905; mitgeth. i. d. Sitzg. v. Hrn. J. Meisenheimer.)

Den zahlreichen synthetischen Methoden, die, ausgehend von magnesiumorganischen Verbindungen, zur Bildung der verschiedensten Klassen von sauerstoffhaltigen, organischen Körper führen, müssen noch die untenbeschriebenen Methoden hinzugefügt werden, welche die Gewinnung von Substanzen gestatten, die mit Hilfe der magnesiumorganischen Verbindungen bisher noch nicht dargestellt werden konnten.

I. Eine neue Darstellungsweise von Säureestern. Für die Reaction zwischen magnesiumorganischen Verbindungen und dem neutralen Kohlensäureester können folgende drei Phasen vorausgesetzt werden.



Die Zersetzung des Reactionsproductes mit Wasser müsste von 1. zur Bildung von Säureestern, von 2. zur Bildung von Ketonen und von 3. zur Bildung von tertiären Alkoholen führen. Wie es sich erwies, macht die Reaction hauptsächlich bei Phase 1 Halt. Die Zersetzung mit Wasser verläuft also nach folgender Gleichung:



In drei Fällen, die von mir bis jetzt untersucht sind, wurde neben Säureestern, an welchen die Ausbeute in einem Falle 80 pCt. der theoretischen erreichte, nur die Bildung von kleinen Mengen der tertiären Alkohole nachgewiesen. Die Bildung von Letzteren kann entweder durch die Reaction 3 erklärt werden, oder durch die Gegenwart von schwer zu beseitigenden Wasserspuren, die zur Bildung von Estern führt, welche bei weiterer Einwirkung der magnesiumorganischen Verbindungen nach bekannter Reaction tertiäre Alkohole bilden.

Die von mir entdeckte Darstellungsmethode von Estern stellt einen Nachtrag zur allbekanntesten Reaction von Wanklyn-Grignard dar, welcher sich in den Fällen als brauchbar erweisen kann, wenn man direct einen Säureester haben will. In einzelnen Fällen kann diese Reaction auch für Synthesen von Säuren nützlich sein, da, wie es scheint, die Ausbeuten an Estern solche an Säuren in der Reaction

von Grignard manchmal übertreffen. So giebt z. B. Zelinsky¹⁾ für Benzoëssäure aus Jodbenzol eine Ausbeute von 60 pCt. an, während ich mit Hilfe von Kohlensäureester etwa 80 pCt. an Benzoëssäureester erhalten habe.

Uebrigens schwanken die Ausbeuten an synthetischen Producten in den Reactionen mit magnesiumorganischen Verbindungen bedeutend, je nach den Verhältnissen, die bei Darstellung der Letzteren gewählt sind. Es kann sein, dass die Unterschiede in den Ausbeuten an denselben Substanzen bei verschiedenen Verfassern oft von (zufälligen und nicht zufälligen) Unterschieden in den Darstellungsbedingungen der magnesiumorganischen Verbindungen abhängig sind²⁾.

Als eine Vorbedingung, welche die Ausbeute wesentlich verbessern kann, will ich z. B. mögliches Vermeiden von Luftzutritt bei der Darstellung von magnesiumorganischen Verbindungen erwähnen.

Bis jetzt wurde die Reaction in folgenden drei Fällen untersucht: 1. die Einwirkung von Kohlensäureester auf Magnesiumbromphenyl, 2. auf Magnesiumbromisoamyl und 3. auf Magnesiumchlorcyclohexyl. In allen Fällen wurde die Einwirkung von Magnesium auf die Haloïdverbindungen in einem Strome von trockenem Wasserstoff ausgeführt. Die Reaction mit dem Kohlensäureester verläuft unter Erwärmung, welche die Aetherlösung einige Zeit zum Sieden bringt. Nach der Zersetzung mit Eiswasser und vorsichtigem Behandeln mit verdünnter Salzsäure wurde das ölige Product von der wässrigen Schicht abgeschieden, im Aether aufgenommen, mit Calciumchlorid getrocknet und nach dem Abdestilliren des Aethers fractionirt.

Die Ausbeute an Isocaproensäureester ist etwa 50–60 pCt. der theoretischen gleich, diejenige von Benzoëssäureester erreichte in einem Falle 80 pCt. In einem Versuche der Darstellung von Hexahydrobenzoëssäureester wurden etwa 40 pCt. der theoretischen Menge an Ester erhalten, der bei 195–197° siedete, und nebenbei wurden etwa 40 pCt. des zur Reaction gebrauchten Chlorids zurückgewonnen. Das zu dieser Reaction erforderliche Cyclochlorhexan erhielt ich durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. N. Kursanow, wofür ich ihm meinen herzlichsten Dank ausspreche. Dieses Cyclochlorhexan wurde durch Chloriren des aus Naphta gewonnenen Cyclohexans gewonnen und hatte den Sdp. 142–144°.

¹⁾ Diese Berichte 35, 2692 [1902].

²⁾ So z. B. bei Darstellung der Aldehyde nach der Orthoameisensäureester-methode bei den Bedingungen, unter welchen ich arbeitete (diese Berichte 37, 186 [1904]), und in der Modification, die von Bodroux vorgeschlagen ist (Compt. rend. 138, 700 [1904]). Auf diese Frage komme ich noch später zurück.

Ausser den Estern wurden in allen Fällen kleine Mengen von hochsiedenden Producten erhalten. Bei der Reaction von Magnesiumbromphenyl bestand dieses Product fast ausschliesslich aus dem Triphenylcarbinol. In anderen Fällen wurden diese Producte nicht näher untersucht.

II. Ueber die Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf den Orthokohlensäureester.

Darstellung von Orthosäureestern.

Bei der Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf den Orthokohlensäureester lassen sich nach Analogie mit dem Orthoameisensäureester zwei Phasen voraussehen:



d. h. man kann die Bildung von Orthoestern oder von Ketoacetalen und, nach Verseifen der Letzteren, von Ketonen erwarten. Wie es sich zeigte, macht die Reaction zwischen magnesiumorganischen Verbindungen und Orthokohlensäureester, wenigstens bei vorsichtiger und nicht lang anhaltender Einwirkung derselben, bei der ersten Phase Halt. Als ein Nebenproduct ist auch hier, wie in der Reaction des gewöhnlichen Kohlensäureesters, die Bildung von tertiären Alkoholen nachgewiesen, welche vielleicht in Folge des Verseifens von Orthoester entstehen. Die Ausbeute von Orthobenzoësäureester ist etwa 70 pCt. der theoretischen gleich. Deswegen verspricht diese Reaction wenigstens einige Repräsentanten dieser Klasse verhältnissmässig zugänglich zu machen, die bis jetzt, mit Ausnahme von Orthoameisensäureester, sehr schwer zugänglich waren¹⁾.

Die Darstellung von Orthokohlensäureester wurde von mir nach dem Verfahren von Reese²⁾, d. h. durch Zugiessen der absolut-alkoholischen Natriumlösung zur gleichen Lösung von Chlorpikrin ausgeführt. Ein Versuch, das Chlorpikrin durch den Tetrachlorkohlenstoff zu ersetzen, gab keine guten Resultate, da, wenn auch dabei Orthoester sich bildete, die Ausbeute daran sehr klein war (nicht mehr als 10 pCt. der Theorie). Der auf diese oder jene Weise erhaltene Ester siedete bei 159—160°.

¹⁾ Ausser dem Orthobenzoësäureester, welcher nach seinen Ausgangsproducten zugänglich sein könnte, aber, wie wir unten sehen werden, noch nicht in reinem Zustande erhalten ist, wurde nur noch der Orthoessigsäureester aus dem beinahe völlig unzugänglichen Chlorid $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}_3$ dargestellt.

²⁾ Ann. d. Chem. 205, 248 (1880).

Orthobenzoësäureester. Dieser Ester wurde schon von Limpricht¹⁾ durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Natriumalkoholat unter Erwärmen auf dem Wasserbade dargestellt. Er ist als eine Flüssigkeit beschrieben, die bei 220—225° siedet und einen dem gewöhnlichen Benzoësäureester ähnlichen Geruch hat.

Ich habe die Einwirkung von Magnesiumbromphenyl auf Orthokohlensäureester untersucht. Wie in den bisherigen Fällen, wurde auch hier die Reaction zwischen Magnesium und Brombenzol im Strome von trockenem Wasserstoff ausgeführt. Nach Zugiessen der ätherischen Lösung von Orthokohlensäureester findet ein gleichmässiges Sieden des Aethers statt. Das Reactionsproduct wurde noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit Eis zerlegt. Zum Producte wurde sehr vorsichtig verdünnte Essigsäure bis zur schwachen, nicht verschwindenden Trübung der Wasserschicht zugesetzt. (Beim Ueberschusse von Säure findet leicht Verseifen unter Bildung von gewöhnlichem Benzoësäureester statt.) Das Product wurde dann mit Aether behandelt, die Aetherlösung abgeschieden und mit Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde der Rest der fractionirten Destillation unterworfen, wobei alles, was bis 245° siedete, abdestillirt wurde. Bei der zweiten Destillation wurde die Fraction 230—240°, und dann noch die Hauptfraction 238—240° (bei 747 mm) abgeschieden.

Der Geruch der Substanz ist sehr schwach und erinnert nur entfernt an den des Benzoësäureesters, indem er zugleich dem Geruch des Orthoameisensäureesters etwas ähnelt.

Wegen des bedeutenden Unterschiedes der Eigenschaften gegenüber denen, die Limpricht angegeben hat (besonders im Siedepunkte), wurde die Fraction 238—240° der Analyse unterworfen.

0.2524 g Sbst.: 0.1989 g H₂O, 0.6405 g CO₂.

C₁₃H₂₀O₃. Ber. C 69.64, H 8.93.

Gef. » 69.21, » 8.72.

Die Bestimmung der Dichte derselben Fraction gab: $d_0^{20} = 1.0061$;
 $d_n^{20} = 0.9902$.

Beim Behandeln mit verdünnten Säuren erleidet die Substanz eine unvollständige Verseifung, wobei sie sich in gewöhnlichen Benzoësäureester verwandelt; die Bildung desselben im Zusammenhange mit den Resultaten der Analyse beweist unzweifelhaft, dass wir den Orthobenzoësäureester in Händen hatten. Die Analyse zeigt auch, dass die Substanz ziemlich rein ist (wenn auch beim Destilliren geringe Spuren von Zersetzung sich bemerkbar machen); demnach enthielt die Substanz, welche

¹⁾ Ann. d. Chem. 135, 37.

von Limpricht erhalten wurde, aller Wahrscheinlichkeit nach noch eine bedeutende Beimischung von Benzoësäureester.

Ueber Einwirkung von Magnesiumjodäthyl auf den Orthokohlensäureester. — Aus dem Producte der Einwirkung von Magnesiumjodäthyl auf Orthokohlensäureester, gelang es mir nicht, in Folge der Nähe von den Siedepunkten des Orthokohlensäure- und Orthopropionsäure Esters, den Letzteren in reinem Zustande abzuscheiden. Dennoch wird die Bildung von grossen Mengen des Orthopropionsäureesters durch die unten kurz beschriebenen That-sachen sicher bewiesen.

Das Magnesiumjodäthyl und der Orthokohlensäureester treten in Aetherlösung in Reaction, wobei eine grössere Oelschicht sich absetzt. Aus diesem Producte wird nach dem Zersetzen mit Eis u. s. w. eine Substanz erhalten, welche zwischen 155—159° siedet (die Hauptfraction etwa 70 pCt. der zu erwartenden Menge des Orthopropionsäureesters). Die Analyse aber gab Zahlen, die einem Gemische von Orthopropionsäure- und Orthokohlensäure-Ester (oder Kohlensäureester) entsprechen. In der That konnte nach dem Behandeln des Productes mit verdünnter Salzsäure ein Haupttheil (etwa $\frac{2}{3}$ der ganzen Menge) zwischen 98—101° überdestillirt werden (der Siedepunkt des Propionsäureesters = 99°) und dieser hatte den Geruch des Propionsäureesters; der übrige kleinere Theil geht vollständig bis zu 125° über (Siedepunkt des neutralen Kohlensäureesters).

Die oben beschriebenen Producte wurden beim vorsichtigen Ausführen der Reaction erhalten (Abkühlen, um ein starkes Erwärmen zu verhindern). Bei geringerer Vorsicht bilden sich andere Producte. Dann nämlich sieden die Producte von 90—240°. Durch Fractioniren gelingt es, folgende Fractionen auszuscheiden: 1. Ziemlich grosse Fraction 98—100°, dem Siedepunkte und dem Geruche nach Propionsäureester. 2. Eine Fraction 150—165°, die Orthopropionsäureester enthält (wie oben nachgewiesen). 3. Eine grosse Fraction, die ziemlich constant bei 223—226° siedet und einen dem Acetessigester ähnlichen Geruch hat.

Die Analyse der letzten Fraction gab folgende Resultate:

0.1722 g Sbst.: 0.1549 g H₂O, 0.3886 g CO₂. — 0.1966 g Sbst.: 0.1793 g H₂O, 0.4450 g CO₂.

C₁₂H₂₁O₄. Ber. C 62.07, H 10.35.
Gef. » 61.54, 61.73, » 10.00, 10.13.

Eine dieser Formel entsprechende Zusammensetzung hat das Ketoacetal des Propionyl-propionsäureesters, CH₃.CH₂.C(O C₂H₅)₂.CH(CH₃).CO₂C₂H₅.

In der That geht nach Behandeln mit 5-procentiger Salzsäure das Product völlig bei 197—199° über und besitzt den scharfen Geruch des Propionylpropionsäureesters.

Dass es wirklich Propionyl-propionsäureester ist, wird noch dadurch bewiesen, dass es durch Alkali verseift wird und das wässrige Verseifungsproduct bei der Destillation ein Oel vom Geruch des Diäthylketons giebt, welches mit Natriumbisulfit eine krystallinische Verbindung liefert.

Dieses Acetal entsteht, wahrscheinlich, in Folge der condensirenden Wirkung von Magnesiumalkoholat (welches sich bei der Reaction zwischen den magnesiumorganischen Verbindungen und dem Orthokohlensäureester bildet) auf den Propionsäureester, oder vielleicht auch auf den Orthopropionsäureester.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Petrowskoje - Rasumowskoje bei Moskau.

Landwirthschaftliches Institut.

92. Hj. Lidholm: Zur Trennung des Silbers von Blei.

(Eingegangen am 10. Januar 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Grossmann.)

Die beste bisherige Methode zur Trennung von Silber und Blei ist nach Hampe¹⁾ diejenige, welche zuerst von Benedikt und Gans²⁾ angegeben worden ist. Nach dieser Methode werden die beiden Metalle durch das Verhalten ihrer Jodide zu verdünnter Salpetersäure getrennt. Bei geringen Silbermengen neben viel Blei beansprucht die Methode aber viel Zeit und viel Uebung. Nach den Methoden von Jannasch³⁾, nach welchen man das Blei entweder durch Wasserstoffsperoxyd oder durch Kaliumbichromat in alkalischer Lösung abscheidet, kann man aber kleine Silbermengen bei Gegenwart von grossen Mengen Blei nicht bestimmen.

Bei der im Folgenden angegebenen Methode bin ich von der Thatsache ausgegangen, dass mehrere organische Verbindungen, namentlich Phenole, das Silber aus seinen Lösungen reduciren. Mit Blei geben die meisten jedoch schwer lösliche Phenolate; Hydrochinon aber fällt Blei nicht. Silber wird aber auch nicht quantitativ aus-

¹⁾ Chem.-Ztg. 18, 1899 [1894].

²⁾ Chem.-Ztg. 16, 181 [1892].

³⁾ Diese Berichte 26, 1496 1500 [1893].