

361. C. A. Bischoff: Die Grignard'sche Reaction bei Dihalogeniden.

[Mittheilung aus dem synthetischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 15. Mai 1905.)

Die unter obigem Titel auf S. 1296 dieser Berichte erschienene Mittheilung der Herren Felix B. Ahrens und Adolf Stapler veranlasst mich, folgende Beobachtungen zu beschreiben.

Die von den Genannten angeführte Umsetzung von Aethylenbromid in ätherischer Lösung mit Magnesiummetall, sowie die von Grignard und Tissier¹⁾ beobachtete Bildung von Aethylen kann durch scheinbar indifferente Körper, die weder mit Aether noch mit Aethylenbromid, noch mit Magnesium reagiren, verzögert und verhindert werden.

In den folgenden zwei Versuchsreihen waren immer $\frac{1}{100}$ Mol, d. h. 0.24 g, Magnesiumpulver mit 1.88 g Aethylenbromid und 10 ccm absolutem Aether versetzt worden. Anfangstemperatur 14°.

I. Die in Mengen von $\frac{1}{100}$ Mol angewandten Zusätze waren in 5 ccm Aether gelöst. Beim blinden Versuch — 5 ccm Aether allein — trübte sich die Flüssigkeit sofort, die Temperatur war nach einer Minute um 10° gestiegen, und gleich darauf begann Gasentwicklung und Sieden des Aethers.

Ebenso war die Erscheinung bei 1.08 g Anisol-Zusatz. Bei 1.22 g Phenetol begann die Temperatursteigerung erst nach 5 Minuten, dann trat Trübung der Flüssigkeit und schliesslich Sieden und Gasentwicklung ein. Aehnlich verhielt sich Essigsäureäthylester (0.88 g), wobei die Reaction sehr träge verlief und zwar umso träger, je reiner der Ester war. Erst nach etwa 10 Minuten trat Sieden des Aethers ein.

Im Gegensatz zu diesen nur verzögernd wirkenden Körpern verhinderten die folgenden die Reaction gänzlich, sodass auch nach dem Stehen über Nacht und beim Aufkochen, sowie auf Zusatz einer Spur Jod das Magnesium intact blieb und keine Gasentwicklung wahrzunehmen war:

Aceton (0.58 g); Acetophenon (1.2 g); Benzophenon (1.82 g); Oxal- (1.46 g), Malon- (1.6 g), Bernsteinsäure-Aethylester (1.74 g). Der Zusatz eines Tropfen Alkohols rief weder bei der Aceton- noch der Oxalester-Combination Reaction hervor.

Zu den reactionsverhindernden Körpern gehört auch Benzil (2.1 g in 70 ccm Aether); der blinde Versuch mit 70 ccm Aether

¹⁾ Compt. rend. 132, 836 [1901].

allein zeigte in der Kälte keine Reaction, wohl aber beim Erwärmen langsam regelmässige Gasentwicklung. Ebenso wirkte Verdünnung mit Benzol nur verzögernd. Der Ersatz des Aethers durch Anisol lieferte keine Reaction.

II. Wendet man die Zusätze nicht im Molenverhältniss an, sondern in geringer Menge (je 3 Tropfen), so kann man mit den oben genannten keine Reactions hinderungen, sondern nur Verzögerungen katalytisch hervorrufen, bei denen sich etwa folgendes Bild des specifischen Einflusses ergibt (Anfangstemperatur 14°):

Aether allein, Benzophenon, Essigester: nach einer Minute reichliche Gasentwicklung.

Acetophenon: nach einer Minute Trübung; nach 7 Min. Temperatur 21°, gelinde Gasentwicklung, schliesslich lebhaftes Sieden.

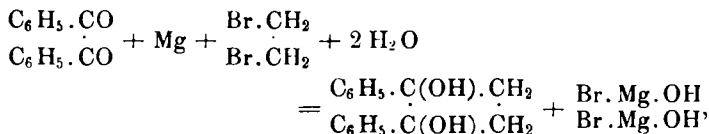
Oxalester: nach 13 Min. 20°, keine Trübung; nach 15 Min. 22°, Trübung, schwache Gasentwicklung; nach 18 Min. 25° lebhaft Gasentwicklung; nach 22 Min. Sieden des Aethers.

Aceton: nach 12 Min. 19°, Trübung, allmähliche Gasentwicklung; nach 18 Min. 24°; nach 20 Min. 27°, lebhaft Gasentwicklung; nach 35 Min. Sieden des Aethers. Die Reaction vollzieht sich viel ruhiger als bei den vorstehenden und ist erst nach 60 Min. zu Ende.

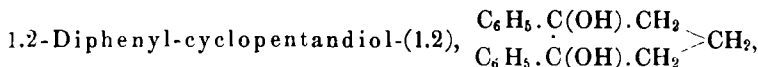
Bernsteinsäureester: nach 13 Min. 19°; 21 Min. 19°, Trübung; 25 Min. 20°, schwache Gasentwicklung; 35 Min. lebhaftes Sieden des Aethers.

Malonsäureester: nach 13 Min. 18°; 50 Min. 18°; 55 Min. 19°, schwache Trübung, einige Gasblasen steigen auf; 70 Min. 25°, schwache Gasentwicklung; 85 Min. 31°, lebhaft Gasentwicklung, dann steigt die Temperatur rasch zum Sieden des Aethers.

Die in der Kälte erhältliche Verbindung von Aethylenbromid, Magnesium und Aether wurde mit in Aether gelöstem Benzil in Reaction gebracht. Bei normalem Verlauf sollte das Endproduct der folgende Ringkörper sein:



während die gleichfalls durchgeführte Combination mit Trimethylenbromid das auf anderem Wege¹⁾ bereits erhaltene



liefern sollte. Statt dieser beiden Ringkörper wurde jedoch in beiden Fällen dasselbe Endproduct erhalten, das sich als Benzoin erwies.

¹⁾ J. Wislicenus und Chr. K. Kuhn, Ann. d. Chem. 302, 215 [1898]; F. R. Japp und A. C. Michie, Journ. chem. Soc. 79, 1018 [1900].

Es war also statt der Verkettung lediglich eine Reduction der einen Ketogruppe eingetreten, ähnlich wie M. Freund¹⁾ beobachtet hat, dass Magnesium und Aether mit Aethylenbromid und ähnlichen Halogenderivaten Reactionsproducte liefern, die auf Cotarnin eine eigenartige Reduc-tionswirkung ausüben.

IIIa. 9.4 g Aethylenbromid in 50 ccm absolutem Aether gelöst; wurden zu 2.4 g körnigem Magnesiumpulver portionenweise zugegeben; es zeigte sich bald Reaction unter Wärmeentwicklung. Steigt diese, so brennt Aethylen am Kühlerende. Beim Eintauchen in Eiswasser hört die Gasentwicklung auf. Durch entsprechendes Schütteln, Herausnehmen, Eintauchen in Eiswasser wird die Reaction ohne wesentliche Gasentwicklung zu Ende geführt. Zuletzt erstarrt die gebildete schwere Oelschicht, in der noch etwas Metall liegt, im Eis-Kochsalz-Gemisch beim längeren Stehen oder beim heftigen Schütteln zu farblosen, glänzenden Krystallen.

Beim Zugiessen von 10.5 g Benzil in 300 ccm Aether entstand eine weisse, flockige Ausscheidung, die sich beim Umschütteln zu Boden setzte. Beim Ankochen tritt Gasentwicklung ein, die beim Abnehmen vom Dampfbade aufhört. Von der Abscheidung wurde abfiltrirt. Ihre Zersetzung durch Eis ergab 6.2 g weisse flockige Masse, die mit Wasser gewaschen wurde. Das Wasser enthielt 57 pCt. Ionenbrom (ber. aus dem angewandten Aethylenbromid). Die 6.2 g hinterliessen nach dem Auskochen mit Benzol 2.75 g Anorganisches mit 2 pCt. Ionenbrom. Der beim Abdestilliren des Benzols hinterbliebene Rückstand, 3.4 g, wurde aus Methylalkohol umkrystallisirt. Weisse Nadelchen, Schmp. 134°. Verhalten zu Kalilauge und zu Fehling'scher Lösung wie Benzoin.

0.2241 g Sbst.: 0.6488 g CO₂, 0.1140 g H₂O. — 0.1920 g Sbst.: 0.5576 g CO₂, 0.0978 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₂. Ber. C 79.3, H 5.6.

Gef. » 79.0, 79.2, » 5.7, 5.7.

Das ätherische Filtrat wurde mit Eiswasser zersetzt; die anfangs auftretende, farblose, flockige Ausscheidung verschwindet beim Umschütteln; Gas tritt nicht auf. Das Wasser enthielt 32 pCt. Ionenbrom, der Aether hinterliess 6—9 g organische Krystalle, die sich als regenerirtes Benzil erwiesen.

IIIb. Bei einer Wiederholung des Versuches wurden nach fast vollendeter Auflösung des Magnesiums noch 2 g Aethylenbromid zugegeben und das Benzil nicht in Aether-, sondern in Benzol-Lösung zugesetzt. Hierbei wurde unter Braunfärbung fast vollständige Lösung erzielt, sodass nur 0.2 g unzersetztes Metall abfiltrirt werden konnten. Nach dem Abdestilliren des Benzols hinterblieb eine gelbe klebrige Masse, die mit Wasser und etwas verdünnter Salpetersäure zersetzt wurde.

Der unlösliche organische Theil betrug 9.5 g (angewendet 10.5 g Benzil), der durch Alkohol sich in 3.5 g Benzoin, Schmp. 134°, und 5 g Benzil

¹⁾ Diese Berichte 37, 3334 [1904].

zerlegen liess. Die Titration auf Brom ergab 9.6 g, die Bestimmung des Magnesiums (als Pyrophosphat) 2.06 g, welches als Br.Mg.OH nur 7 g Brom hätte beanspruchen sollen. Das Benzoïn wurde wie oben identificirt.

0.2276 g Sbst.: 0.6608 g CO₂, 0.1159 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₂. Ber. C 79.3, H 5.6.
Gef. » 79.2, » 5.7.

IVa. 10.1 g Trimethylenbromid in 50 ccm Aether, 2.4 g Magnesium. Die freiwillige Reaction ist viel träger als bei Aethylenbromid. Beim Anwärmen höchst geringe Gasentwicklung. Am Kühler 2 Stunden gekocht. Die gebildete Oelschicht geht beim Einstellen in Eis-Kochsalz-Mischung in Krystalle über, die sich über Nacht hielten. Beim portionenweisen Zusatz von 10.5 g Benzil in 300 ccm Aether entsteht jedesmal eine farblose flockige Fällung, die sich beim Schütteln an den Wänden absetzt und allmählich dunkler wird. Beim Kochen tritt kein Gas auf. Diese Ausscheidung und das ätherische Filtrat wurden mit Eiswasser zersetzt und gaben 58 bezw. 39 pCt. Ionenbrom. Wie diese Zahlen, sind auch die der Ausbeuten an organischer Substanz sehr ähnlich den bei Aethylenbromid (III) aufgeführten: 6.3 g aus dem in Aether Unlöslichen, die beim Behandeln mit heissem Benzen 2.4 g Anorganisches hinterliessen und bei der Aufarbeitung Benzoïn ergaben, und 6.2 g aus dem Aether, die sich wesentlich als Benzil erwiesen. Benzoïn, Schmp. 134^o, wurde wie oben identificirt.

0.1903 g Sbst.: 0.5529 g CO₂, 0.0957 g H₂O. — 0.1739 g Sbst.: 0.4968 g CO₂, 0.0880 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₂. Ber. C 79.3, H 5.6.
Gef. » 79.2, 79.2, » 5.8, 5.7.

Das Benzoat schmolz, wie in der Literatur¹⁾ angegeben, bei 125^o und stellte kurze, dicke, sechsseitige Prismen dar.

0.2478 g Sbst.: 0.7213 g CO₂, 0.1151 g H₂O.

C₂₁H₁₆O₃. Ber. C 79.8, H 5.0.
Gef. » 79.4, » 5.2.

IVb. Die Verwendung eines geringen Ueberschusses an Trimethylenbromid ergab, dass von 2.4 g Magnesium 0.3 g unverändert waren, 1.7 g aus der Bestimmung als Pyrophosphat in der wässrigen Lösung resultirten. mithin 0.4 g in dem organischen Theil geblieben sein müssen. Das Ionenbrom betrug auch hier mehr als auf Br.Mg.OH berechnet, nämlich 8.9 g statt 5.7 g, die den 1.7 g Mg entsprechen. Benzoïn-Ausbeute: 3.6 g.

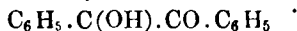
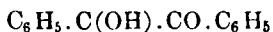
Die Benzoïnausbeute war also bei allen vier Versuchen fast die gleiche.

V. Als zu dem Ansatz von IIIa weitere 9.4 g Aethylenbromid hinzugefügt wurden, trat Wärme- und Gas-Entwicklung ein. In Eiswasser hörte

¹⁾ N. Zinin, Ann. d. Chem. 104, 117 [1857].

Letztere auf. Die Oelschicht war viel grösser als zuvor. Die Ausscheidung erstarrte über Nacht nicht. Beim Eingiessen von 10.5 g Benzil in 300 ccm Aether traten dieselben Erscheinungen wie bei IIIa auf. Fällung und ätherisches Filtrat wurden getrennt durch Eiswasser zersetzt und lieferten 64.8 g bzw. 26 pCt. Ionenbrom, sodass also von den beiden Molen Aethylenbromid nur 10 pCt. Brom nicht in die Reaction getreten waren.

Die Aufarbeitung der organischen Producte ergab etwa 6 g regenerirtes Benzil aus dem Aetherfiltrat. Der in Aether unlösliche Theil lieferte hier aber kein Benzoin, sondern farblose Nadeln (aus heissem Alkohol) eines bei etwa 85° schmelzenden Körpers, der in heissem Ligroin löslich war. Die Analysenwerthe kommen am nächsten der Formel des folgenden Pinakons, das aber kaum so niedrig schmelzen dürfte:



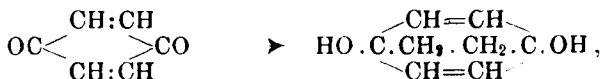
0.2035 g Sbst.: 0.5907 g CO₂, 0.0932 g H₂O. — 0.1980 g Sbst.: 0.5753 g CO₂, 0.0903 g H₂O. — 0.1907 g Sbst.: 0.5526 g CO₂, 0.0866 g H₂O.

C₂₈H₂₂O₄. Ber. C 79.6,

H 5.2.

Gef. » 79.2, 79.2, 79.0, » 5.1, 5.1, 5.1.

Der Versuch, Chinon mit Aethylen auf Grund der Grignard'schen Reaction zu verketten:

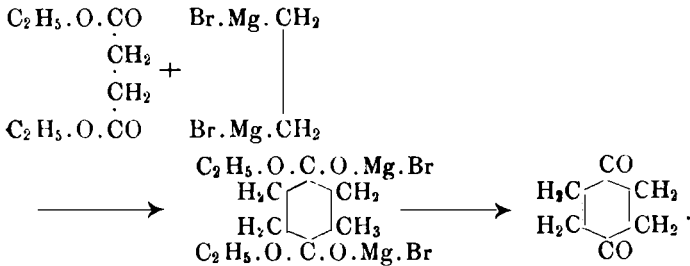


ergab graugrüne bis schwarze, an der Luft sich oxydirende Massen, die nicht weiter untersucht wurden.

Schliesslich wurde der sub IIIa aufgeführte Ansatz mit 8.7 g Bernsteinsäureäthylester¹⁾, gelöst in 50 ccm Aether, versetzt. Die krystallinische Magnesiumverbindung gab eine geringe weisse Abscheidung, kein Gas und keine Wärmetönung. Beim Schütteln verschwand die Krystalle, und zuletzt hatte sich am Boden und an den Wänden des Gefässes ein Oel abgesetzt. Beim Anwärmen trat Gasentwicklung ein. Es wurde daher sofort gekühlt und filtrirt. Der Aetherrückstand, mit Eis zersetzt, lieferte 0.2 pCt. Ionenbrom und 2.15 g Anorganisches mit 1 pCt. Ionenbrom. Durch Ausäthern konnten dem Wasser 5.7 g Oel entzogen werden, das bei der Rectification von 207—213° übergang und sich als regenerirter Bernsteinsäureester erwies. Das ätherische Filtrat gab nach der Zersetzung durch Eiswasser nur 0.25 pCt. Ionenbrom und 2.5 g Oel, die — Sdp. 207—211° — gleichfalls als

¹⁾ Vergl. J. J. Sudborough, H. Hibbert und St. H. Beard, Proceed. chem. Soc. 20, 165 [1904].

Bernsteinsäureester sich erwiesen. Wäre Verkettung eingetreten, so hätte sich Diketo-hexamethylen bilden sollen:



Die vorstehenden Versuche haben gezeigt, dass Aethylen- und Trimethylen-Bromid bei der Reaction mit Magnesium nicht zur Erzeugung der gesuchten vier-, fünf- und sechs-gliedrigen Ringsysteme führen.

362. Arthur Michael: Zur Kenntniss der Synthesen mit Natracetessigester.

(Eingegangen am 16. Mai 1905.)

In dem durch Erwärmung von *O*-Acetyl-Acetessigester mit Natracetessigester stattfindenden Uebergang in Natrium-Diacetessigester sehen Claisen und Haase¹⁾ den experimentellen Beweis, dass die Reaction von Acetylchlorid auf Natracetessigester zunächst unter Bildung des *O*-Acetylkörpers vor sich geht, der dann durch vorhandenen Natracetessigester in Natrium-Diacetessigester verwandelt wird. Die Entstehung eines *O*-Derivates bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natracetessigester²⁾ wird der grösseren Beständigkeit dieses gegen das Natrium-Derivat zugeschrieben.

Diese Erklärungen scheinen mir mit dem Experiment im Widerspruch zu stehen. Zunächst soll, nach Claisen und Haase³⁾, der *O*-Carboxäthyl-Acetessigester sehr leicht auf Natracetessigester unter Bildung von Diacetessigester einwirken. Man sollte daher, nach obiger Erklärung, die Bildung von Natrium-Diacetessigester bei der Einwirkung von Chlorkohlenester auf Natracetessigester erwarten. Bei der Wiederholung des Versuches zeigte sich, dass die Angabe auf

¹⁾ Diese Berichte 33, 3778 [1900].

²⁾ Michael, Journ. für prakt. Chem. 37, 473 [1888].

³⁾ Ann. d. Chem. 277, 183 [1893].