

R. Schenck und E. Eichwald¹⁾, die 158—161° angeben. Da zwei Analysen mit zu hohem Wasserstoffgehalt veröffentlicht worden sind, sei die Zusammensetzung unseres Präparates angegeben.

0.2367 g Sbst.: 0.6005 g CO₂, 0.1220 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₂N₂. Ber. C 69.37, H 5.82.

Gef. » 69.19, » 5.77.

216. G. Schroeter: Über die Einwirkung von Kohlensäure auf Phenylmagnesiumbromid²⁾.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. März 1907.)

Bei dieser Reaktion entsteht, wie ich in meiner ersten Mitteilung vor 3 Jahren zeigte, unter Umständen Triphenylcarbinol als Hauptprodukt. Seither sind einige Arbeiten von anderen Seiten erschienen, welche zu der meinigen Beziehung haben. Zu einer Erwiderung werde ich durch eine Publikation von Richard Meyer und Karl Tögel³⁾ veranlaßt, welche mir erst verspätet zu Gesicht kam. Diese Herren haben, wie ich, bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Phenylmagnesiumbromid in ätherischer Lösung unter gewissen Bedingungen neben wenig Benzoesäure Triphenylcarbinol u. a. m. erhalten. Aus einer großen Zahl von Versuchen folgern sie, daß hierfür 1. der Zusatz von etwas Wasser oder Alkohol, 2. Temperaturerhöhung notwendig sei. Demgegenüber betone ich, daß ein Zusatz von Wasser oder Alkohol für die Bildung des Triphenylcarbinols nicht notwendig ist, was ich aus meinen früheren Versuchen schließen und durch neuere bestätigen konnte. Wichtig aber ist 1. die Temperatur, 2. die Menge der zur Wirkung kommenden Kohlensäure, d. h. das Tempo des Einleitens des Gases in die ätherische Phenylmagnesiumbromidlösung. Die Bildung des Triphenylcarbinols und Benzophenons (s. l. c.) aus C₆H₅.MgBr und Kohlensäure erfolgt nämlich so, daß in erster Phase ein Teil der C₆H₅.MgBr in C₆H₅.COOMgBr übergeführt wird, das letztere aber mit noch unverändertem C₆H₅.MgBr weiter reagiert nach den Gleichungen:



¹⁾ Diese Berichte **36**, 3873 [1903].

²⁾ Erste Mitteilung vergl. diese Berichte **36**, 3004 [1903].

³⁾ Ann. d. Chem. **347**, 55 [1906]: Die Einwirkung von Kohlensäure auf Phenylmagnesiumbromid.

Diese Erklärung stützt sich auf einige neuere Mitteilungen Grignards¹⁾, welche R. Meyer und K. Tügel nicht zu kennen scheinen; Grignard zeigte, daß mit Kohlensäure gesättigte Alkylmagnesiumhaloidlösungen bei längerem Kochen mit zwei weiteren Mol. eines Alkylmagnesiumhaloids Trialkylcarbinole liefern:



Als weitere Belege führe ich folgende, von den HHrn. Leverkus und Harff unter meiner Leitung ausgeführte Versuche an:

1. In einem Kolben, der mit Gaszuleitungsrohr und Rückflußkühler versehen war, wurde aus reinen Materialien und unter Ausschluß von Feuchtigkeit ätherische Phenylmagnesiumbromidlösung bereitet wie früher (l. c.); alsdann wurde in die siedende Lösung²⁾ ein langsamer Strom von Kohlensäuregas eingeleitet, das durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet war. Nach 1—1½ Stunden wurde das Reaktionsprodukt aufgearbeitet. Es waren entstanden aus 40 g Brombenzol: 5 g Benzoesäure und 19 g neutrales Öl, aus dem in der früher angegebenen Weise isoliert wurden: 7 g Triphenylcarbinol, 3 g Benzophenon, 2 g Diphenyl; der im Destillationskolben verbleibende Rückstand enthielt noch Triphenylcarbinol und harzige Substanzen.

2. Ein Kolben mit der wie oben bereiteten Phenylmagnesiumbromidlösung wurde stark abgekühlt, mit einem Stopfen und Gaszuleitungsrohr fest verschlossen, gewogen und dann genau ½ Mol. trocknes Kohlendioxyd (3.7 g auf 40 g C₆H₅Br berechnet) eingeleitet; das Gas wurde von der gekühlten Flüssigkeit begierig verschluckt. Alsdann wurde mehrere Stunden unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß gekocht, bis die anfangs kompakte Ausscheidung sich in ein lockeres, weißes Pulver verwandelt hatte, und dann aufgearbeitet wie oben. Benzoesäure war nicht vorhanden; aus dem neutralen Öl wurden isoliert: 8 g Triphenylcarbinol, 2 g Benzophenon und 2 g Diphenyl.

¹⁾ Compt. rend. **138**, 152 [1904]; Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 751 [1904]. Diese Resultate Grignards können als Verallgemeinerung meiner älteren Beobachtung der Bildung des Triphenylcarbinols betrachtet werden. Ich hatte seinerzeit den Gegenstand nicht verfolgt, um nicht das Arbeitsgebiet anderer Fachgenossen zu stören.

²⁾ Vergl. hierzu auch Bodroux (Compt. rend. **137**, 710 [1903]), welcher beobachtet hat, daß aus Kohlensäure mit *p*-Chlor- und *p*-Bromphenylmagnesiumbromid in der Hitze vorwiegend *p*-Dichlor- und *p*-Dibrombenzophenon, in der Kälte dagegen vorwiegend die substituierten Benzoesäuren entstehen.