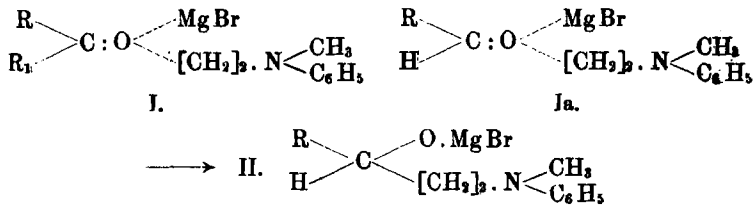


191. Julius v. Braun und Georg Kirschbaum:  
Mechanismus der Grignardschen Reaktion.

[Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]  
(Eingegangen am 19. Juni 1919.)

In der I. Abhandlung über brom-alkylierte aromatische Amine<sup>1)</sup> wurde die auffallende Tatsache mitgeteilt, daß das Einwirkungsprodukt von Magnesium auf *N*- $\beta$ -Bromäthyl-*N*-methyl-anilin,  $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.MgBr$ , rein äußerlich mit Aldehyden wie mit Ketonen in ganz derselben Weise, unter Wärmeentwicklung und Abscheidung der üblichen äther-unlöslichen voluminösen Masse reagiert, daß aber bei der nachfolgenden hydrolytischen Zersetzung der Umsetzungsprodukte aus Aldehyden die zu erwartenden Oxybasen,  $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.CH(OH).R$ , aus Ketonen dagegen lediglich Methyl-äthyl-anilin und das angewandte Keton gewonnen werden. Daran wurde die Vermutung geknüpft, daß vielleicht bei Ketonen die Umsetzung auf der Stufe der Anlagerung an den Carbonyl-Sauerstoff stehen bleibt (I.), während bei Aldehyden (Ia.) hinterher eine intramolekulare Umlagerung unter Herstellung der neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung (II.) erfolgt:



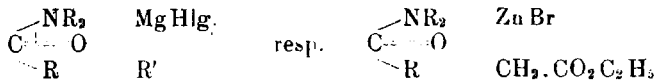
Eine solche beschränkte Umsetzung eines Magnesiumhalogenalkyls mit einem carbonyl-haltigen Körper der Ketonreihe ist unseres Wissens noch nicht beobachtet worden und findet eine Analogie bloß in der Wechselwirkung zwischen dialkylierten Säureamiden und Magnesiumhalogenalkylen oder Zink und Brom-essigester, wo, wie der eine von uns schon vor längerer Zeit zeigte<sup>2)</sup>, die primär entstehenden Reaktionsprodukte bei der Hydrolyse nur Säureamid und Kohlenwasserstoff resp. Essigester zu fassen erlauben, während aus dialkylierten Amiden der Ameisensäure bekanntlich Aldehyde gewonnen werden können<sup>3)</sup>. Der gewöhnliche Verlauf der Grignardschen Umsetzung bei Ketonen ist vielmehr stets der der Formel II ent-

<sup>1)</sup> J. v. Braun, K. Heider und E. Müller, B. 50, 1637 [1917].

<sup>2)</sup> Nachr. d. Gött. Ges. d. Wiss., 1903, Heft 4.

<sup>3)</sup> Bouveault, C. r. 137, 987 [1903].

sprechende, und daher kommt es, daß die Möglichkeit der Zerlegung dieser Umsetzung in die zwei Phasen I resp. Ia und II von keiner Seite bis jetzt diskutiert worden ist. Nur bei den erwähnten Umsetzungsprodukten der Säureamide wurde von dem einen von uns auf die Wahrscheinlichkeit der Formulierung der Additionsprodukte nach den Formeln:



hingewiesen.

Nachdem sich in neuerer Zeit die Beispiele immer mehr dafür gehäuft haben, daß Umsetzungen selbst einfacher Art, oft stufenweise verlaufen, daß einem stabilen Endprodukt ein weniger stabiles Anlagerungsprodukt vorangeht, nachdem ferner erkannt worden ist, daß der zweiwertige Sauerstoff des Äther-Moleküls die Fähigkeit besitzt, unter Vermehrung seiner Valenzzahl ein Molekül Magnesiumhalogenalkyl zu binden, nachdem sich endlich herausstellte, daß das Äthylenoxyd mit Magnesiumhalogenalkylen bei niedriger Temperatur den

Komplex  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$ , Hlg. Mg. R bildet, der sich bei höherer Temperatur in  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Hlg} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{R} \end{array}$  umlagert<sup>1)</sup>, erscheint die Annahme einer primären

Magnesiumhalogenalkyl-Addition an den Carbonyl-Sauerstoff recht bestrickend, und wir legten uns die Frage vor, ob man sie, anknüpfend an unsere Beobachtung beim Bromäthyl-methyl-anilin, experimentell wohl stützen könnte. Das ist in der Tat der Fall.

Ist nämlich diese Annahme richtig, dann kann der Unterschied im Reaktionsverlauf zwischen einem Keton und einem Aldehyd nur darauf beruhen, daß die mit dem großen Rest  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)$ - beladene Äthylgruppe sich nicht an das mit zwei Alkylresten besetzte Kohlenstoffatom heranzudrängen vermag, wohl aber dazu noch imstande ist, wenn — wie in einem Aldehyd — ein Alkyl durch Wasserstoff ersetzt wird. Daraus folgt, daß der Hinderungsgrund vermutlich wegfallen, die Reaktion also bis zur Phase II vordringen muß, wenn dieser Rest  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)$ - weiter weggerückt, die Äthylenkette also verlängert wird. Beim Ersatz von  $\beta$ -Bromäthyl-methyl-anilin durch das ganz kürzlich<sup>2)</sup> von uns beschriebene *N*- $\gamma$ -Brompropyl-*N*-methyl-anilin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ , ließ sich nun in der Tat feststellen, daß einerlei ob man einen Aldehyd oder ein Keton

<sup>1)</sup> Grignard. C. r 136, 1280 [1903].

<sup>2)</sup> B. 32, 1716 [1919].

als Komponente der Reaktion verwendet, man in beiden Fällen Oxybasen als Endprodukte fassen kann: bei Aldehyden fehlt unter den Reaktionsprodukten das Methyl-propyl-anilin,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_3H_7$ , fast ganz, bei Ketonen tritt es zwar auf, aber nur in untergeordneter Menge; der Hauptsache nach wird nach Formel II die neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung hergestellt.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß man auch bei stickstoff-freien, mehr oder weniger verzweigten Halogenalkylen auf ähnliche Verhältnisse stoßen wird; die konstitutionellen Bedingungen dafür sind allerdings im voraus nicht zu präzisieren und müssen erst durch ein systematisches Studium gefunden werden. Wir stellten einstweilen nur fest, daß eine rein formale Analogie des Baues stickstoff-freier und stickstoff-haltiger Halogenalkyle für das Zustandekommen der Erscheinung nicht genügt, wie dies ja bei der zweifellosen sterischen Verschiedenheit des Stickstoffs und Kohlenstoffs bis zum gewissen Grade vorauszusehen war; das dem  $\beta$ -Bromäthyl-methyl-anilin,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$ , formal ganz analoge  $\gamma$ -Phenyl-*n*-butylbromid,  $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$ , ist noch imstande, mit Magnesium und Ketonen ganz glatt tertiäre Alkohole zu bilden, der Grad der sterischen Hinderung« muß also offenbar noch durch weitere Verzweigung verstärkt werden.

### Versuche.

Ganz ähnlich wie das früher beschriebene *N*- $\beta$ -Bromäthyl-methyl-anilin verhält sich die Chlorverbindung,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$ , die wir deshalb in den Kreis der Untersuchung zogen, um sicher zu sein, daß die Natur des Halogenatoms keinen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ausübt: Die Umsetzung des Chloräthyl-Körpers mit Magnesium setzt zwar im Gegensatz zur Umsetzung der Bromverbindung recht träge ein, kann aber durch Zusatz einiger Tropfen einer ätherischen Magnesium-jodmethyl-Lösung flott in Gang gebracht werden und verläuft dann in normaler Weise zu Ende. Mit Ketonen erhält man, wie beim gebromten Körper, Methyl-äthyl-anilin neben dem angewandten Keton, mit Aldehyden werden Oxybasen gebildet. — Auch in der Propyl-Reihe ist es gleichgültig, ob die gebromte oder die gechlorte Base angewandt wird. Die erstere reagiert mit Magnesium von selber und so energisch, daß äußere Kühlung zur Mäßigung angewandt werden muß, die letztere setzt sich träge um, kann aber auch durch Magnesium-jodmethyl angeregt werden; der weitere Verlauf der Umsetzung mit carbonyl-haltigen Stoffen ist dann, wie wir in Parallelversuchen feststellten, genau derselbe.

*N*- $\gamma$ -Brompropyl-*N*-methyl-anilin, Magnesium und Isovaleraldehyd.

Setzt man Isovaleraldehyd zu einer aus Chlor- oder Brompropyl-methyl-anilin und Magnesium gebildeten ätherischen Lösung, so tritt das gewöhnliche Bild der Umsetzung ein: Erwärmung und Abscheidung des äther-unlöslichen Reaktionsprodukts. Man fügt den Aldehyd unter Kühlung tropfenweise zu, läßt kurze Zeit bei Zimmertemperatur stehen, erwärmt zur Vervollständigung der Reaktion noch ca. 10 Min. auf dem Wasserbade, kühlt gut ab, zersetzt mit verdünnter Säure und setzt Ammoniak und Chlorammonium zu. Das abgeschiedene Öl liefert nach dem Aufnehmen in Äther und Trocknen über Kaliumcarbonat beim Fraktionieren im Vakuum bis 140° nur einen minimalen Verlauf; die Hauptmenge destilliert (16 mm) um 160°; dann steigt die Temperatur schnell bis gegen 200°, und im Destillierkolben bleibt das in geringer Menge durch die synthetische Wirkung des Magnesiums gebildete *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-dimethyl-hexamethyldiamin,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot [CH_2]_6 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ , welches durch das kürzlich von uns beschriebene Pikrat<sup>1)</sup> charakterisiert werden konnte. Beim nochmaligen Fraktionieren geht das Reaktionsprodukt fast der gesamten Menge noch unter 12 mm bei 154—156° über und erweist sich als reines *N*-Methyl-*N*-[ $\delta$ -oxy-isooctyl]-anilin,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .

0.1214 g Sbst.: 0.3394 g CO<sub>2</sub>, 0.1108 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>N O. Ber. C 76.59, H 10.63.

Gef. » 76.25, » 10.21.

Die neue Base stellt eine zähe, farblose, fast ganz geruchlose Flüssigkeit dar, deren Salze nicht besonders krystallisationsfreudig sind.

Das Pikrat fällt in ätherischer Lösung als Öl aus, das erst allmählich erstarrt und aus Alkohol in zarten gelben Blättchen gewonnen werden kann, die bei 159° erweichen und bei 161° schmelzen. Das Chlorhydrat ist ölig. Das Platinsalz dagegen fällt fest aus, ist in Wasser, auch in der Wärme, kaum löslich und schmilzt unter Aufschäumen bei 210°.

*N*- $\gamma$ -Brompropyl-*N*-methyl-anilin, Magnesium und Aceton setzen sich in derselben Weise um. Beim Fraktionieren des ganz ähnlich verarbeiteten Reaktionsprodukts erhält man unter 13 mm bis 120° einen kleinen Verlauf, bei 155—170° die Hauptmenge, und schließlich bleibt über 200°, wie beim vorhergehenden Versuch, in geringer Menge das Produkt der synthetischen Magnesiumwirkung. Der Vorlauf ist leicht beweglich, halogenfrei, besitzt den charakteristischen Geruch alkylierter Aniline, siedet unter gewöhnlichem Druck fast

<sup>1)</sup> loc. cit., S. 1724.

konstant bei 225° und erweist sich bei der Analyse als das erwartete *N*-Methyl-*N*-propyl-anilin,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_3H_7$ .

0.1232 g Sbst.: 10.3 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{10}H_{15}N$ . Ber. N 9.40. Gef. 9.56.

Die Hauptfraktion geht beim nochmaligen Rektifizieren unter 13 mm im wesentlichen bei 164—170° als gleichfalls farblose, geruchlose, sehr zähe Flüssigkeit über, ist völlig halogenfrei und besitzt die genaue Zusammensetzung des *N*-Methyl-*N*-[ $\delta$ -oxy-isohexyl]anilins,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ .

0.1184 g Sbst.: 0.3270 g  $CO_2$ , 0.1044 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{21}NO$ . Ber. C 75.36, H 10.14.

Gef. > 75.33, > 9.87.

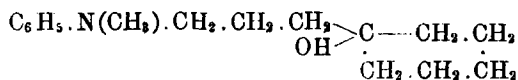
Auch ihre meisten Derivate (Chlorhydrat, Jodmethylat, Pikrat, Benzoylverbindung) konnten nur ölig erhalten werden. Fest zu fassen gelang es das Platindoppelsalz, das sich in wäßriger Lösung, wenn sie nicht zu konzentriert ist, erst nach einigem Stehen als feinkörniger, gelbroter Niederschlag abscheidet. Es färbt sich bei 185° dunkel und schmilzt bei 193°; in der Wärme wird es von Wasser zersetzt.

0.1016 g Sbst.: 0.0240 g Pt.

$C_{26}H_{44}N_2O_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 23.65. Gef. Pt 23.62.

*N*- $\gamma$ -Brompropyl-*N*-methyl-anilin, Magnesium und *cyclo*-Hexanon.

Mit *cyclo*-Hexanon, das wir heranzogen, um auch den Repräsentanten einer anderen Ketonklasse zu berücksichtigen, wiederholen sich die beim Aceton geschilderten Erscheinungen, nur scheint die neue Oxybase:



beim Destillieren etwas Wasser abzuspalten; denn nachdem beim Fraktionieren der Methyl-propyl-anilin-haltige Vorlauf übergegangen und die Temperatur bis gegen 170° gestiegen ist, destilliert das neue Produkt nicht wie in den anderen Fällen in verhältnismäßig engen Grenzen, sondern geht unter andauernder Temperatursteigerung bis gegen 215° über. Der größere, über 200° siedende Teil erweist sich jedenfalls als reine Oxybase.

0.1162 g Sbst.: 0.3309 g  $CO_2$ , 0.1062 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{25}NO$ . Ber. C 77.73, H 10.12.

Gef. > 77.67, > 10.22.

Sie ist, wie die anderen Vertreter dieses Typus, sehr zähe, farb- und geruchlos und in ihren Derivaten noch weniger krystallisationsfreudig; wir konnten weder das Jodmethylat, noch irgend eines der Salze in fester Form fassen.

$\gamma$ -Phenyl-*n*-butylbromid, Magnesium und Aceton.

Das dem  $\beta$ -Bromäthyl-methyl-anilin formal analoge  $\gamma$ -Phenyl-*n*-butylbromid,  $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$ , ist durch eine frühere gemeinsame Untersuchung von uns<sup>1)</sup> zugänglich gemacht worden. Es kann, wenn auch mit ziemlichem Zeitaufwand gewonnen werden, wenn man aus Acetophenon, Zink und Brom-essigester die  $\beta$ -Methylzimsäure,  $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$ , herstellt, diese hydriert, den Ester der  $\beta$ -Methyl-hydrozimsäure,  $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ , mit Natrium zum Alkohol  $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  reduziert und darin das Hydroxyl durch Brom ersetzt.

Das Bromid setzt sich, wie schon in der Einleitung erwähnt, mit Magnesium und Aceton ganz normal, also abweichend vom Bromäthyl-methyl-anilin, um. Beim Fraktionieren des Reaktionsprodukts geht unter 11 mm unterhalb von  $100^\circ$  nur ein geringer Vorlauf über, der unter gewöhnlichem Druck bei  $174-176^\circ$  siedet und sich als Sekundärbutyl-benzol<sup>2)</sup>,  $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , erweist; dann folgt bei  $130-140^\circ$  die Hauptmenge, und es bleibt — wiederum in geringer Quantität — das erst über  $200^\circ$  siedende  $\beta, \eta$ -Diphenyl-*n*-octan,  $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$ <sup>2)</sup>, das natürlich der synthetischen Wirkung des Magnesiums seine Entstehung verdankt. Der in der Hauptfraktion enthaltene tertiäre Alkohol,  $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ , der beim nochmaligen Rektifizieren ohne Anzeichen von Wasserabspaltung um  $135^\circ$  destilliert, erweist sich als rein.

0.1063 g Subst.: 0.3156 g  $CO_2$ , 0.0956 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{20}O$ . Ber. C 81.25, H 10.42.

Gef. » 80.97, » 10.06.

Er stellt eine sehr zähe Flüssigkeit von nur schwachem Geruch dar.

## 192. Richard Möhlau: Phenole als Beizenfarbstoffe.

[Mitt. a. d. Lab. f. Farbenchem. u. Färbereitechnik d. Techn. Hochsch. Dresden.]

(Eingegangen am 25. August 1919.)

Hugo Schiff<sup>3)</sup> hat wohl zuerst auf die Farbenreaktionen hingewiesen, welche organische Verbindungen mit freien Phenol-Hydroxylen (viele Phenole, Phenol-carbonsäuren, Phenol-sulfonsäuren usw.) in Gegenwart von Eisenoxydsalz in möglichst neutraler, verdünnter, wäßriger Lösung zeigen, und er sprach die Ansicht aus,

<sup>1)</sup> B. 46, 1266 [1913].    <sup>2)</sup> l. c.    <sup>3)</sup> A. 159, 164 [1871].