

229. Kurt Heß und Heinrich Rheinboldt: Über die reduzierende Wirkung des Grignard-Reagens und über die Existenz von Halogen-Magnesium-Wasserstoff.

[Aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.]

(Eingegangen am 25. Juni 1921.)

Seit der Entdeckung von Barbier-Grignard sind die Halogen-Magnesium-Alkyle von größter Bedeutung für die synthetische Chemie geworden. Es erschien uns reizvoll, Versuche anzustellen, die auf die Bildungsmöglichkeit des dem Grignardschen Molekül entsprechenden Wasserstoff-Magnesium-Halogenids $Mg \begin{matrix} H \\ \diagdown \\ X \end{matrix}$ abzielten, da wir in dieser Verbindung ein Reduktionsmittel besonderer Art vermuteten. Zwar haben wir, wie vielleicht nicht anders zu erwarten ist, eine Isolierung dieser Verbindung nicht erreichen können, wir sind aber in der Lage, ihre Existenz in Form einer Anlagerungsverbindung wahrscheinlich zu machen und für diese die reduzierende Wirkung zu beweisen, die von dem Halogen-Magnesium-Wasserstoff erwartet werden muß.

Unsere Versuche, die zu einer direkten Darstellung der Verbindung führen sollten, seien nur kurz wiedergegeben. Wir haben Halogenwasserstoff mit Magnesiumspänen unter den in der Grignard-Chemie üblichen Bedingungen zusammengebracht. Dabei zeigte sich, daß — selbstverständlich unter peinlicher Vermeidung von Feuchtigkeit — Magnesium unter Äthyläther und Benzol mit Chlorwasserstoff-Gas ebensowenig reagiert, wie dies auch vom flüssigen Chlorwasserstoff bekannt ist. Während Eisen¹⁾ unter denselben Bedingungen ebenfalls nicht angegriffen wird, reagieren Aluminium²⁾ und Zink³⁾ unter Äther (nicht unter Benzol) äußerst lebhaft mit Chlorwasserstoff-Gas, wobei das Metall verschwindet und Krystallabscheidung erfolgt. Offenbar handelt es sich um die Reaktion von Äther-Salzsäure mit den Metallen zu den Doppelverbindungen der Halogenmetalle an Äther. Die Verbindung $AlCl_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ wurde bereits

¹⁾ Frische Drehspäne, Ferrum reductum und gewöhnlicher Eisendraht wurden mehr oder weniger angegriffen. Wurde der Draht zur Entfernung von Oxyd zuvor mit verd. Salzsäure behandelt, gut gewaschen und getrocknet, so wurde auch er kaum angegriffen.

²⁾ Aluminiumgries und Aluminiumdraht.

³⁾ Zinkspäne. Vergl. dazu F. Zecchini, G. 27 1 166: J. 1897, 909.

von Walker und Spencer¹⁾ beschrieben; von Zinkhalogeniden ist die Verbindung $ZnJ_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ bekannt²⁾.

Flüssiger Jodwasserstoff wirkt auf Magnesium nicht ein³⁾. Wird dagegen in Äther gearbeitet, so tritt, wie wir fanden, das Magnesium in Reaktion. Die Ursache dieser Erscheinung ist aber nichts weiter als die Zerlegung des Äthers, der nach den Untersuchungen von Silva⁴⁾ durch Jodwasserstoff leicht in Jodäthyl gespalten wird, das dann in bekannter Weise mit dem Magnesium reagiert.

Wir haben weiterhin die Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Grignard-Moleküle studiert. Da wegen der oben genannten Reaktion der Äther Komplikationen gibt, haben wir mit den ätherfreien, sog. »individuellen« Grignard-Molekülen, dargestellt nach Tschelinzew⁵⁾, gearbeitet. Es ist auffallend und verdient hervorgehoben zu werden, daß Äthyl-Magnesium Jodid weder mit gasförmigem Jodwasserstoff unter Benzol oder ohne Lösungsmittel, noch mit flüssigem Jodwasserstoff reagiert, während es von Chlorwasserstoff unter Freiwerden von Äthan vollständig zersetzt wird. Um diese Tatsache einwandfrei zu beweisen, sollte das mit Jodwasserstoff behandelte Grignard Molekül mit Benzaldehyd umgesetzt werden. Hierbei entstand nun überraschenderweise nicht das erwartete Äthyl-phenyl-carbinol, sondern — neben unverändertem Benzaldehyd — dessen Reduktionsprodukt, Benzylalkohol mit einer Ausbeute von im besten Falle 75% d. Th.

Da es nach diesem Ausfall der Reaktion nicht ersichtlich war, ob nicht der Jodwasserstoff das Grignard-Molekül in einen reduktionsbewirkenden Körper verwandelt hatte, wurde derselbe Umsatz in derselben Weise, jedoch ohne vorherige Einwirkung von Jodwasserstoff, mit dem Grignard-Molekül und Benzaldehyd (über die Bisulfid-Verbindung gereinigt) vorgenommen. Auch hierbei wurde kein Phenyl äthyl carbinol, sondern nur Benzylalkohol erhalten. Da beim Arbeiten in der Kälte das feste Grignard-Molekül sich mit Benzaldehyd nur unbefriedigend umsetzte, war bei den beschriebenen Ver-

¹⁾ J. W. Walker und Spencer, Soc. 85, 1108 [1904]; C. 1904, II 976.

²⁾ E. E. Blaise. C. r. 140, 661 [1905]; C. 1905, I 1082. In dieser Verbindung ist das Zink als Zentralatom mit der Koordinationszahl 4 aufzufassen.

³⁾ Vergl. Gmelin-Kraut, Handb. Bd. I. 2, S. 325; Abegg, Handb. Bd. IV, 2, S. 407.

⁴⁾ Silva, B. 8, 904 [1875].

⁵⁾ W. Tschelinzew, B. 37. 4538ff. [1904]; 38, 3666 [1905]; Ch. Z. 30, 379 [1906].

suchen nach Zugabe des Aldehyds zu dem mit Benzol überschichteten Äthyl-Magnesium-Jodid einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt worden. Unterläßt man das Erwärmen des Reaktionsgemisches, so tritt die Bildung von Benzylalkohol zugunsten des normalen Umsatzes zu Äthyl-phenyl-carbinol zurück.

Auch in ätherischer Grignard-Lösung nimmt die Reaktion einen ähnlichen Verlauf: Arbeitet man in üblicher Weise bei Zimmertemperatur, so bildet sich ausschließlich Äthyl-phenyl-carbinol, wie dies von den bisherigen Bearbeitern beobachtet worden war¹⁾. Erhitzt man jedoch nach dem Zusammengeben der Komponenten einige Zeit zum Sieden, so bildet sich neben Äthyl-phenyl-carbinol ebenfalls Benzylalkohol, jedoch in bedeutend geringerer Menge als bei den vorigen Versuchen.

Der geschilderte Reaktionsverlauf führte uns also indirekt zu dem gewünschten Ziel: Das Grignardsche Reagens wirkt unter den angegebenen Bedingungen reduzierend.

Unsere Beobachtung steht nun keineswegs vereinzelt da. Vielmehr hat schon Grignard²⁾ selbst mitgeteilt, daß bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Isoamyl-Magnesium-Bromid neben Phenylisoamyl-carbinol (56%) etwas Benzylalkohol entsteht. Ebenso konnte er bei der Einwirkung von *tert.* Butyl-Magnesium-Jodid auf Aceton nur eine sehr geringe Ausbeute an Pentamethyläthanol erzielen³⁾. Jotsitsch⁴⁾ beobachtete bei der Grignardierung des Chlorals mit Äthyl-Magnesium-Bromid neben der Bildung von nur 10—15% Trichlorbutylalkohol 50—60% des interessanten Trichloräthylalkohols. Ferner haben in einem Falle Letellier⁵⁾ bei der Einwirkung von Äthyl-Magnesium-Bromid auf β -Oxy-pivalinsäure-äthyle-ter unter Entweichen von Äthylen die teilweise Reduktion zu dem sekundären Glykol⁶⁾,

¹⁾ Paul Schorigin, B. 41, 2721 [1908], nimmt wegen des schwankenden spez. Gewichtes seines Präparates an, daß das durch normale Grignardierung von Benzaldehyd mit Äthyl-Magnesium-Jodid erhaltene Äthyl-phenyl-carbinol durch Benzylalkohol verunreinigt sei, ohne eine Erklärung dafür zu geben.

²⁾ V. Grignard, A. ch. [7] 24, 468 [1901].

³⁾ l. c., 470. Diese Reaktion wurde von Sabatier und Mailhe (C. r. 141, 300 [1905]) bestätigt, die bei der Grignardierung von Aceton mit *i*-Butyl-Magnesium-Bromid nur 50% Dimethyl-*i*-butyl-carbinol, daneben unter Entwicklung von *i*-Butylen eine erhebliche Menge *i*-Propylalkohol erhielten.

⁴⁾ Jotsitsch, JK. 36, 443 [1904], vergl. C. r. 141, 299 [1905].

⁵⁾ Letellier, C. r. 146, 343 [1908]; C. 1908, 1 1378.

⁶⁾ Nach Angabe des Verfassers scheint tiefe Temperatur die Reaktion zu begünstigen!

in einem anderen Falle Gorski¹⁾ bei der Einwirkung von Propylmagnesium Jodid auf β -Benzpinakolin in Toluol Reduktionswirkung zu dem entsprechenden sekundären Alkohol beobachtet. Schließlich sei noch eine Beobachtung von Franzen und Deibel²⁾ erwähnt, nach der die Einwirkung von Grignard-Reagens auf Diazobenzol zu Hydrazobenzol (ähnlich bei Azotoluol), bei Aldazinen zu dem Hydrazon eines primären Hydrazins führt.

Am ausführlichsten haben aber Sabatier und Mailhe³⁾ im Jahre 1905 die Reaktion beim Cyclohexanon studiert, nachdem ihnen bereits früher das Auftreten dieser störenden »Nebenreaktion« aufgefallen war⁴⁾. Bei der Grignardierung mit Isobutylmagnesiumbromid wurde zum weitaus größten Teil Cyclohexanol erhalten, während die Ausbeute an Reduktionsprodukt bei anderen Alkylhalogeniden scheinbar auf Grund einer besonderen Gesetzmäßigkeit zugunsten der Bildung der tertiären Alkohole abnimmt. Bei Verwendung von Cyclohexylmagnesiumchlorid verdrängt die Nebenreaktion die Hauptreaktion dagegen vollkommen und liefert mit fast theoretischer Ausbeute das Reduktionsprodukt.

Eine verständliche Deutung dieser meist zufällig gemachten Beobachtungen von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus konnte bisher nicht gegeben werden. Für die Erklärung der Reaktion ist zu berücksichtigen, daß im Falle der Bildung von Reduktionsprodukt das Radikal des benutzten Grignard-Moleküls als ungesättigter Kohlenwasserstoff austritt⁵⁾. Diese Erscheinung setzt voraus, daß das in Frage stehende Alkyl eine Äthylenlücke zu bilden vermag: Die Reaktion kann also weder erfolgen bei Methylhalogenid noch bei Arylhalogeniden, was sich tatsächlich an Hand der Arbeiten von Sabatier und Mailhe nachweisen läßt; erleichtert wird sie offenbar durch ein sekundäres Kohlenstoffatom und findet am

¹⁾ A. Gorski, *M.* 45, 163 [1913]; C. 1913, I 2021.

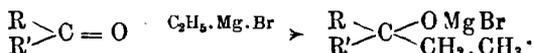
²⁾ H. Franzen und W. Deibel, B. 38, 2716 [1905].

³⁾ Paul Sabatier und Alph. Mailhe, C. r. 141, 298 [1905]; C. 1905, II 751.

⁴⁾ Vergl. Sabatier und Mailhe, C. r. 138, 1321 [1904]; C. 1904, II 219; C. r. 139, 345, 346 [1904]; C. 1904, II 705.

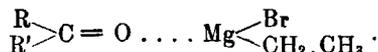
⁵⁾ Die meisten Autoren formulieren, soweit sie überhaupt eine Reaktionsgleichung geben, den Vorgang als Anlagerung von zwei Atomen Wasserstoff unter Freiwerden von Olefin-Kohlenwasserstoff, wie dies der Beobachtung entspricht. Nur Franzen und Deibel nehmen die Einwirkung von zwei Molekülen Grignard-Reagens auf ein Molekül Azobenzol oder Aldazin an, so daß ein gesättigter Kohlenwasserstoff (der nicht nachgewiesen wurde) frei wird.

leichtesten statt bei hydroaromatischem Radikal¹⁾. Für die Theorie ist weiterhin der verschiedenartige Verlauf der Reaktion von Bedeutung, je nachdem ob nach Zusammengeben von Aldehyd und Grignards Reagens unmittelbar aufgearbeitet oder vorher erwärmt wird. Das Einwirkungsprodukt der beiden Komponenten auf einander muß also eine solche Formulierung erhalten, daß sowohl die Aufrichtung zum Carbinol als auch die Abspaltung von Olefin-Kohlenwasserstoff erklärbar wird. Die Abspaltung von Olefin-Kohlenwasserstoff ist nun nicht zu erklären, wenn man das primäre Reaktionsprodukt von Carbonylgruppen-haltiger Verbindung und Grignardschem Molekül mit aufgerichteter Ketogruppe formuliert, z. B.²⁾:



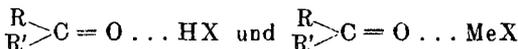
Die Abtrennung von Äthylen aus einer derartig gruppierten Anordnung durch mäßiges Erhitzen — bei einigen Fällen von Sabatier und Mailhe³⁾ erfolgte die Abspaltung noch unterhalb 0° — halten wir für ausgeschlossen.

Die einzige Formulierung, die die beiden in Frage stehenden Reaktionen verständlich macht, ist die Anlagerungsverbindung folgender Art:



Es ist natürlich möglich, daß am Aufbau dieser Verbindungen gegebenen Falles mehrere CO-Verbindungen oder Äthermoleküle teilnehmen, so daß die Koordinationszahl des Zentralatoms Magnesium steigt. Wir sind damit beschäftigt, diese Frage zu prüfen. Für die hier in Frage stehende Reaktion genügt das vorläufige Formelbild.

Dieses steht in vollkommener Übereinstimmung mit der Formulierung der zahlreichen Additionen von Säuren und Salzen an die Carbonylgruppe, für die nach dem Vorgange von Alfred Werner⁴⁾ die koordinations-theoretischen Formeln



¹⁾ Cyclohexyl-Magnesium-Chlorid liefert mit Benzophenon nur Benzhydrol und Cyclohexen; mit Dicyclohexylketon entsteht nur Dicyclohexylcarbinol, Sabatier und Mailhe, C. r. 139, 345, 346 [1904]; 141, 301 [1905].

²⁾ In diesen Formeln bedeutet R' ein aliphatisches oder aromatisches Radikal oder ein Wasserstoffatom.

³⁾ Sabatier und Mailhe, C. r. 141, 300 [1905]; vergl. auch Letellier, der in einer Kältemischung noch 40% Reduktionsprodukt erhielt gegen etwa 70% bei gew. Temperatur, C. r. 146, 345 [1908]

⁴⁾ A. Werner, A. 322, 296 [1902].

Für die Loslösung des Broms vom Magnesium liegen indessen keine zwingenden Gründe vor, und so wäre die logische Formulierung auch für die v. Braunschens Verbindungen eine nach Formel III.

Eine analoge Formulierung würde auch am ungezwungensten die Beobachtungen von Klages und Freund-Mayer zu erklären vermögen¹⁾.

Da, wie wir dargetan haben, diese »Nebenreaktion der Organomagnesium-Halogenverbindungen« durch Temperatur-Erhöhung zur Hauptreaktion gestaltet werden kann, so bietet die Reaktion einen Weg zur Reduktion von solchen CO-Gruppen-haltigen Körpern, die außerdem noch eine andere reduzierbare Gruppe (z. B. Äthylen-Lücke) besitzen, die bei der Reduktion der CO-Gruppe nicht verändert werden soll. Hierüber hoffen wir in einer späteren Mitteilung zu berichten.

Als praktische Regel für die Methodik der Grignardierung ergibt sich, daß bei aliphatischen Halogenalkylen (abgesehen von Methyl-) zur Vermeidung von Nebenreaktion nur unter bestimmten Voraussetzungen erhitzt werden darf.

Versuche.

1. Einwirkung von Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff auf Äthyl-Magnesium-Halogenide.

Einwirkung von Chlorwasserstoff.

Die ätherische Lösung von Äthyl-Magnesium-Bromid wurde in dünnwandige Glaskügelchen eingeschmolzen und zusammen mit einigen schweren Glaskugeln unter Äther in ein Druckkölbchen gebracht, dessen Zu- und Ableitungsrohr (durch eine eingeschlifene Glashaube eingeführt) durch Glashähne verschließbar waren. Nach Sättigung des Äthers mit sorgfältig getrocknetem Chlorwasserstoff wurden die Hähne geschlossen und die Kügelchen zertrümmert. Unter geringer Wärmetönung bildete sich sofort ein weißer Niederschlag. Der Kolben wurde nunmehr stark gekühlt, und nach dem Öffnen des Ableitungshahnes konnte das durch Eiswasser geleitete,

¹⁾ Am nächsten kommt unserer Auffassung die Formel

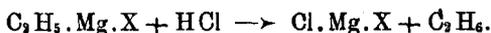


welche Tschelinzew, B. 38, 3665 [1905], in Anlehnung an die Werner'sche Ammoniumsalz-Formel als event. Formulierungsmöglichkeit der Grignard-Ätherkomplexe hingestellt, aber selbst niemals benutzt hat, da sie ihm nicht gestützt schien. Für die Annahme einer indirekten Bindung des Halogens, wie sie in dieser Formulierung gemacht wird, liegen tatsächlich keine Gründe vor; vergl. ferner die Anm. bei Straus (A. 393, 241 [1912]), wo schon auf eine solche Möglichkeit hingewiesen ist.

entweichende Gas entzündet werden. Der entstandene Niederschlag erwies sich als Magnesiumjodidbromid.

In demselben Apparat wurde nunmehr »individuelles« Äthyl-Magnesium-Jodid hergestellt (s. u.). Nachdem das als Lösungsmittel dienende Benzol abgedampft war, wurde über das trockne Pulver 35 Min. ein langsamer trockener Chlorwasserstoffstrom geleitet. Außer einer mäßigen Wärmetönung war keine sichtbare Reaktion zu beobachten. Die entweichenden Gase wurden durch ein vorgelegtes Trockenrohr in ein langes Reagensglas geleitet, in dem sich zur Absorption des Chlorwasserstoffs Wasser befand. Auch hier konnte ein brennbares Gas nachgewiesen werden. Als dem entweichenden Chlorwasserstoff kein brennbares Gas mehr beigemischt war, wurde das Durchleiten unterbrochen und die Hähne geschlossen. Nach 12 Stdn. wurde der Kolbeninhalt in den Vakuum-Exsiccator über Natronkalk gebracht. Der Kolbeninhalt erwies sich als unlöslich in Äther, löste sich dagegen ohne Gasentwicklung klar in Wasser und gab die Reaktionen des Magnesiumjodidchlorids.

Diese Versuche zeigen, daß das Äthyl-Magnesium-Halogenid durch Chlorwasserstoff zerlegt wird nach der Gleichung:



Einwirkung von Jodwasserstoff.

Zunächst sei bemerkt, daß Jodwasserstoff in Äther gelöst, ohne Einwirkung auf Grignard-Äther-Lösung ist. Auch wenn in unter Benzol durch Zusatz von etwas Äther hergestelltes Grignard-Molekül¹⁾ unmittelbar Jodwasserstoff eingeleitet wird, erfolgt keine Reaktion. Flüssiger Jodwasserstoff wirkt auf festes Äthyl-Magnesium-Jodid nicht im geringsten ein. Nach dem Abdunsten des Jodwasserstoffs zeigt das Grignard-Molekül unverändert die typischen Reaktionen. In dem oben beschriebenen Apparate wurde über festes Äthyl-Magnesium-Jodid 30 Min. ein kräftiger Strom von sorgfältig getrocknetem Jodwasserstoff geleitet. Hierbei wurde keine Wärmetönung beobachtet, auch konnte in dem Abgase kein brennbarer Kohlenwasserstoff nachgewiesen werden. Das 12 Stdn. in der Jodwasserstoff-Atmosphäre belassene Grignard-Molekül zeigte nach dem Befreien von Jodwasserstoff die normalen Reaktionen und löste sich klar in Äther.

Die angeführten Versuche beweisen, daß Äthyl-Magnesium-Halogenid von Jodwasserstoff in keiner Weise angegriffen wird.

¹⁾ Tschelinzew, B. 37, 4536 [1904].

2. Umsatz des mit Jodwasserstoff behandelten Grignard-Moleküls mit Benzaldehyd unter Erwärmen.

Um die Unangreifbarkeit des Äthyl-Magnesium-Jodids durch Jodwasserstoff noch eingehender zu beweisen, sollte dieses mit Benzaldehyd umgesetzt werden. Dabei wurde, entgegen dem üblichen Verfahren, nach Zusammengeben der Komponenten erhitzt, um einen besseren Umsatz des festen Körpers mit dem Aldehyd zu erzielen, als verschiedene Vorversuche ohne Erhitzen ergeben hatten. Dabei wurde anstatt des erwarteten Äthyl-phenyl-carbinols Benzylalkohol erhalten.

5 g Magnesiumpulver¹⁾ (4.8 Mol.) wurden mit 60 g Jodäthyl (etwa 2 Mol.) in 100 g absol. Benzol unter Zugabe von 1.2 g *N*-Dimethylanilin ($\frac{1}{100}$ Mol.) einige Minuten zum Sieden erhitzt, bis unter Abscheidung weißer Flocken die Einwirkung auf das Magnesium einsetzte. Die Reaktion schritt eine Zeitlang allein fort und wurde durch etwa 3-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Der Kolbeninhalt quillt dabei stark auf zu einer dickbreiigen Masse. Darauf wurde das Benzol im Vakuum abdestilliert und durch den Kolben während 50 Min. ein kräftiger Strom von scharf getrocknetem Jodwasserstoff (mehr als 1 Mol.) hindurchgeleitet. Dann wurde der Jodwasserstoff im Vakuum-Exsiccator über Natronkalk aus dem Kolben entfernt und zu dem Kolbeninhalt tropfenweise ein Gemisch von 21 g Benzaldehyd ($\frac{1}{5}$ Mol.) und 25 g Benzol unter guter Kühlung zugegeben. Zur Beendigung der Reaktion wurde nach einigem Stehen noch 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei ging alles in Lösung bis auf eine geringe Menge unveränderten Magnesiums. Es wurde in üblicher Weise mit Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt, ausgeäthert und über geglühter Pottasche getrocknet. Der nach dem Abdunsten des Äthers verbliebene Rückstand wurde der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Nach 5-maliger Fraktionierung wurden neben einem Vorlauf, der sich als unveränderter Benzaldehyd erwies, 14 g einer klaren, leicht beweglichen Flüssigkeit vom Sdp. 88—89° bei 12 mm (Ölbad 130°) erhalten. Eine höher siedende Fraktion ging nicht über, das zu erwartende Äthyl-phenyl-carbinol war also überhaupt nicht entstanden.

¹⁾ Die Darstellung des »individuellen« Methyl-Magnesium-Jodids in größerer Menge machte uns anfangs große Schwierigkeiten, da sich Magnesiumspäne — auch aktivierte — wohl infolge Umkleidung durch das Reaktionsprodukt nur sehr unvollkommen umsetzen. Erst bei Anwendung von Magnesiumpulver gelang die Darstellung in befriedigender Weise.

Die Analyse stimmte auf Benzylalkohol.

0.1221 g Sbst.: 0.3504 g CO₂, 0.0820 g H₂O. — 0.1483 g Sbst.: 0.4252 g CO₂, 0.1012 g H₂O.

C₇H₈O. Ber. C 77.78, H 7.46.
Gef. » 78.26, 78.20, » 7.51, 7.65.

Der *p*-Nitro-benzoesäure-ester¹⁾ des Reaktionsproduktes besaß, aus abs. Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 83–84° und zeigte mit reinem Benzyl-*p*-nitrobenzoat keine Depression.

Die Ausbeute an Benzylalkohol betrug ca. 65 % d. Th.

3. Umsatz des Grignard-Moleküls mit Benzaldehyd unter denselben Umständen wie unter 2., doch ohne Einwirkung von Jodwasserstoff.

Es wurde in genau derselben Weise, wie unter 2. beschrieben, gearbeitet. Die fraktionierte Destillation im Vakuum ergab wiederum keine Spur von Äthyl-phenyl-carbinol, dagegen, neben einer allerdings etwas größeren Menge unveränderten Benzaldehyds, 12 g Benzylalkohol (55.6 % d. Th.), der diesmal von den durch Destillation nicht zu entfernenden Resten von Benzaldehyd durch Ausschütteln mit Bisulfitlauge befreit worden war; Sdp. 89–91° bei 12 mm (Ölbad 125–130°).

Der Körper, der keine Aldehyd-Reaktionen mehr gab, wurde durch Erwärmen mit doppeltnormaler Salpetersäure auf dem Wasserbade zu Benzaldehyd oxydiert und daraus das Phenyl-hydraxon dargestellt, das, aus abs. Alkohol umkrystallisiert, bei 153° scharf schmolz und mit einem aus reinem Benzylalkohol hergestellten Vergleichspräparat keine Schmelzpunktdepression gab.

Bei einem dritten Versuch wurde, um jegliche Täuschung auszuschließen, frisch über die Bisulfit-Verbindung gereinigter Benzaldehyd verwendet. Auch wurde das Benzol vor Zugabe des Aldehyds nicht abgedampft, und das freiwerdende Äthylen durch Einleiten in vorgelegtes Bromwasser und sodaalkalisches Permanganat nachgewiesen. Die Reaktion verlief wie früher; das Äthylen wurde frei während des Erhitzens auf dem Wasserbade (2 Stdn. zum lebhaften Sieden). Die Umsetzung mit dem vorher nicht zur Trockne eingedampften Äthyl-Magnesium-Jodid ging in diesem Falle weit besser vor sich. Die Ausbeute an Benzylalkohol stieg auf etwa 75 % d. Th., obwohl ein Teil des Magnesiums nicht in Reaktion getreten war, und könnte zweifels-ohne noch verbessert werden.

Die Identifizierung des Präparates geschah wiederum durch Oxydation zu Benzaldehyd und Überführung in das Benzal phenylhydrazin, Schmp. 152

¹⁾ Vergl. Bamberger und Renauld, B. 30, 2288 [1897].

—153°, durch Oxydation zu Benzoesäure, Schmp. 121°, und durch Veresterung zu Benzyl-*p*-nitrobenzoat, Schmp. 83–84°.

Durch diese Versuche war nunmehr die Reduktion des Benzaldehyds zu Benzylalkohol mit Äthyl-Magnesium-Jodid sowohl im festen Zustand wie unter Benzol sichergestellt. Die Ursache der Reaktion konnte nunmehr nur noch in dem Erwärmen des Reaktionsgemisches gesucht werden. Daher wurde die Umsetzung von „individuellem“ Äthyl-Magnesium-Jodid mit Benzaldehyd ohne Erhitzen untersucht.

4. Umsatz des Grignard-Moleküls mit Benzaldehyd ohne Erhitzen.

Das Äthyl-Magnesium Jodid wurde in Benzollösung hergestellt, wie unter 2. beschrieben. Um tunlichst vergleichbare Verhältnisse zu schaffen, wurde das Benzol im Vakuum abgedampft. Darauf wurde zunächst wiederum Benzol, und nach guter Kühlung mit Eiswasser der Benzaldehyd, in der zweifachen Menge Benzol gelöst, zugetropft. Das Reaktionsprodukt blieb 1 Stde. bei Zimmertemperatur stehen und wurde wie üblich weiter aufgearbeitet. Nach Entfernung nicht umgesetzten Benzaldehyds mit Bisulfit wurde bei der Vakuum-Destillation nur Äthyl-phenyl-carbinol erhalten (Sdp.₁₂ 98–99°), kein Vorlauf. Auch bei einem weiteren Versuch, bei dem zu dem trocknen Äthyl-Magnesium-Jodid unter Eiskühlung der Benzaldehyd, in absol. Äther gelöst, zugetropft wurde, wurde kein Benzylalkohol, sondern nur das Carbinol erhalten.

5. Umsatz von Grignard-Molekül in Äther mit Benzaldehyd unter Erhitzen.

Nachdem durch die vorangegangenen Versuche sichergestellt war, daß das Erhitzen für die Reduktionsreaktion verantwortlich zu machen ist, mußte versucht werden, denselben Reaktionsverlauf auch in der üblichen ätherischen Grignard-Lösung zu reproduzieren.

Zunächst wurde in normaler Weise durch Einwirkung von 10.6 g frisch destilliertem Benzaldehyd in 30 ccm absol. Äther auf eine aus 2.4 g Magnesiumspänen, 11 g Bromäthyl und 40 ccm absol. Äther bereitete Grignard-Lösung Äthyl-phenyl-carbinol dargestellt, das bei 12 mm Druck bei 96–98° überdestillierte (Ölbad 135°). Es bildete eine farblose, zähe Flüssigkeit. Die Ausbeute betrug 80 % des angewandten Benzaldehyds.

$C_9H_{12}O$. Ber. C 79.35, H 8.89.
Gef. » 79.12, » 8.90.

Auch der Umsatz, der in gleicher Weise mit aus dem früher verwendeten Magnesiumpulver hergestelltem Grignard-Reagens ange- stellt wurde, nahm denselben Verlauf. Nur setzte sich das Magnesium- pulver mit dem Bromäthyl viel weniger lebhaft und vollständig um als die Drehspäne, während das »individuelle« Grignard-Molekül mit den Spänen nicht in hinreichender Ausbeute zu erhalten war. Die Ausbeute an Carbinol war infolgedessen auch etwas geringer.

In einem weiteren Versuche wurde nach der Einwirkung des Aldehyds auf die Grignard-Lösung der Äther im Vakuum abge- dampft, zu dem Rückstand 50 ccm Benzol gegeben und während 2 Stdn. zum lebhaften Sieden erhitzt. Es entstand eine vollkommen klare, gelbe Lösung, die nach dem üblichen Aufarbeiten neben dem Carbinol etwa 45 % Benzylalkohol ergab.

Wurde der Äther nicht abdestilliert, sondern zu der Äther- Grignard-Lösung Benzol zugegeben und auf dem Wasserbad erhitzt, so betrug die Ausbeute an Benzylalkohol 12 %.

Wurde die Ätherlösung ohne jeden Zusatz auf dem Wasserbad während einiger Zeit zum lebhaften Sieden erhitzt, so wurde ebenfalls Benzylalkohol in etwa derselben Ausbeute erhalten.

In einem weiteren Versuche wurde *i*-Butyl-Magnesium-Bro- mid mit Benzaldehyd umgesetzt. Hierbei entwich bei Eiskühlung bereits während der Zugabe des Aldehyds zu der Grignard-Lösung Olefin-Kohlenwasserstoff in reichlicher Menge, die durch Entfernung der Kühlung erheblich zunahm. Nach beendeter Einwirkung wurde die Ätherlösung 1 Stde. zum Sieden erhitzt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Es resultierte ein Gemisch aus *i*-Butyl-phenyl- carbinol und Benzylalkohol, das zu 60 % aus Benzylalkohol bestand.

Der Benzylalkohol wurde in jedem Falle als *p*-Nitrobenzoat identifiziert, das Äthyl phenyl-carbinol durch Oxydation mit Chrom- säure in das Äthyl-phenyl-keton verwandelt und dieses durch das be- kannte Semicarbazon¹⁾ charakterisiert.

¹⁾ L. Wolff, A. 325, 147 [1902].