

1. G. Stadnikoff: Über die Einwirkung von Estern auf Alkyl-magnesiumhalogenide.

(Eingegangen am 22. August 1923.)

Die Reaktion verschiedener Estern mit Grignardschen Alkyl-magnesiumhalogeniden hat eine große Anwendung zur Synthese von Alkoholen gefunden. In manchen Fällen verläuft aber diese Reaktion nicht in der gewöhnlichen Richtung und führt nicht zur Synthese von Alkoholen. Grignard¹⁾ hat bei der Einwirkung von Äthylformiat auf *i*-Amyl-magnesiumbromid anstatt des erwarteten Diisomyl-carbinols dessen Ameisensäure-ester erhalten. Von demselben Forscher²⁾ wurde bei der Einwirkung von Äthylformiat auf *i*-Butyl-magnesiumbromid neben dem Diisobutyl-carbinol wiederum dessen Ameisensäure-ester beobachtet; ebenso hat Malengraux³⁾ bei der Einwirkung von Äthylformiat auf Butyl-magnesiumbromid anstatt des erwarteten Dibutyl-carbinols dessen Formiat erhalten.

Die Entstehung dieser anomalen Produkte ist ohne Erklärung geblieben. Es war aber interessant, auf experimentellem Wege festzustellen, welche Reaktion zur Bildung von Estern in genannten Fällen geführt hat, und wie oft man einen solchen Verlauf der Reaktion erwarten kann. Auf Grund der Versuche von Grignard und Malengraux konnte man annehmen, daß die betreffenden Ester durch Einwirkung von Brommagnesium-alkoholaten der sekundären Alkohole auf Äthylformiat entstehen, daß aber eine solche Reaktion nur bei einem bestimmten Verhältnis zwischen den Alkylen des Esters und des Alkoholats eintreten kann. Zur Aufklärung dieser Fragen habe ich die Einwirkung von Säure-estern auf Haloid-magnesium-alkoholate untersucht.

Benzhydrilacetat: Es wurden 0.1 Mol. Jodmagnesium-alkoholat des Benzhydrols und 0.2 Mol. Äthylacetat bei Zimmertemperatur während 40 Stdn. in Reaktion gebracht. Nach der Zerlegung des Reaktionsprodukts mit Wasser und Aufarbeitung wurden 18 g Substanz vom Sdp.₂₅ 186—187° erhalten. Nach nochmaliger Destillation schmolz das Produkt bei 40—42° und siedete bei 169—170° (11 mm). Es war also Benzhydrilacetat.

$C_{15}H_{14}O_2$. Ber. C 79.60, H 6.25. Gef. C 80.07, H 6.27.

[3-Methyl-cyclohexyl]-acetat: Es wurde Jodmagnesium-alkoholat, das durch Einwirkung von 23 g 3-Methyl-cyclohexanol auf 0.2 Mol. Methyl-magnesiumjodid in absol. Äther dargestellt wurde, und 18 g Äthylacetat bei Siedetemperatur des Äthers während 8 Stdn. in Reaktion gebracht. Nach Umarbeitung des Reaktionsprodukts wurden 18 g [3-Methyl-cyclohexyl]-acetat, Sdp.₇₈₄ 187—188°, erhalten.

$C_9H_{16}O_2$. Ber. C 69.16, H 10.35. Gef. C 69.68, H 10.71.

¹⁾ A. ch. [7] 24, 474.

²⁾ l. c.

³⁾ C. 1907, I 1398.

Menthylformiat: Bei der Einwirkung von Jodmagnesium-mentholat in absol. Äther auf Äthylformiat bei 20-stdg. Erwärmen bis zum Sieden wurde Menthylformiat, Sdp.₂₀ 110°, erhalten.

$C_{11}H_{20}O_2$. Ber. C 71.66, H 10.97. Gef. C 71.39, H 10.97.

Menthylacetat: Bei der Einwirkung von 0.2 Mol. Jodmagnesium-mentholat auf 0.4 Mol. Äthylacetat in 150 ccm absol. Äther bei der Siedetemperatur des Äthers während 20 Stdn. wurden 37 g Menthylacetat, Sdp.₄₀ 131°, erhalten.

$C_{12}H_{22}O$. Ber. C 72.64, H 11.21. Gef. C 72.32, H 11.01.

Für Menthylacetat habe ich ermittelt $[\alpha]_D = -79.20^\circ$; N. Kischner⁴⁾ gibt für diesen Ester $[\alpha]_D = -79.26^\circ$ und L. Tschugaew⁵⁾ $[\alpha]_D = -79.42^\circ$.

Menthylbenzoat: 0.2 Mol. Jodmagnesium-mentholat in 150 ccm absol. Äther wurden bei Siedetemperatur mit 30 g Äthylbenzoat während 40 Stdn. in Reaktion gebracht. Dabei wurden 34 g Menthylbenzoat, Sdp.₁₆ 189—190° und Schmp. 54.5—55°, erhalten. L. Tschugaew⁶⁾ gibt für diesen Ester den Schmp. 54.5° an.

$C_{17}H_{24}O_2$. Ber. C 78.39, H 9.32. Gef. C 77.99, H 9.13.

Imino-diessigsäures Menthyl: 0.2 Mol. Jodmagnesium-mentholat in 150 ccm absol. Äther und 17.5 g imino-diessigsäures Äthyl⁷⁾ wurden in Reaktion gebracht. Nach der Zugabe des Iminosäure-esters entstand ein voluminöser Niederschlag, welcher durch 30 Min. langes Sieden in Lösung geht. Nach 36-stdg. Sieden und Umarbeitung des Reaktionsprodukts wurde ein dickflüssiges Öl vom Sdp.₁₅ 263° erhalten, das in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse, Schmp. 48—50°, erstarrte. Es war imino-diessigsäures Menthyl.

$C_{24}H_{48}O_4N$. Ber. C 70.34, H 10.53, N 3.42. Gef. C 70.31, H 10.54, N 3.08.

Nitrilo-triessigsäures Menthyl: Es wurden 9.5 g nitrilo-triessigsäures Äthyl (1 Mol.) mit 3 Mol. Jodmagnesium-mentholat in absol. Äther 30 Stdn. zum Sieden erwärmt. Nach der Aufarbeitung wurden 22 g nitrilo-triessigsäures Menthyl, Schmp. 80—81° (Ausbeute 88% d. Th.), erhalten.

$C_{36}H_{63}O_6N$. Ber. C 71.32, H 10.50. Gef. C 70.87, H 10.32.

Aus diesen Beispielen ist es klar geworden, daß die Einwirkung von Haloidmagnesium-alkoholaten auf Säure-äthylester in manchen Fällen als eine Darstellungsweise der Säure-ester hochmolekularer Alkohole dienen kann. Jodmagnesium-phenolate reagieren aber nicht mit den Säure-äthylestern, wie ich durch besondere Versuche feststellen konnte.

In einigen Fällen aber führt die Einwirkung von Haloidmagnesium-alkoholaten auf Säure-ester zur Bildung von einfachen und gemischten Äthern wie auch Kohlenwasserstoffen.

Die Entstehung von einfachen und gemischten Äthern bei dieser Reaktion konnte man durch folgende Gleichungen erklären:

1. $CH_3 \cdot CO \cdot OC_2H_5 + (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot MgJ = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5)_2 + C_2H_5 \cdot O \cdot MgJ$
2. $CH_3 \cdot CO \cdot OC_2H_5 + (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot MgJ = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot MgJ + (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot C_2H_5$
3. $CH_3 \cdot CO \cdot OCH(C_6H_5)_2 + (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot MgJ = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot MgJ$
 $+ (C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot O \cdot CH(C_6H_5)_2$

Wäre diese Erklärung zutreffend, so sollte man in allen Fällen der Einwirkung von Haloidmagnesium-alkoholaten auf Säure-ester die Bildung von einfachen und

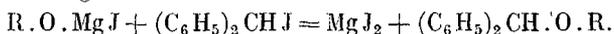
4) *Ж.* 27, 480. 5) *B.* 31, 364 [1898].

6) l. c.

7) *G. Stadnikoff, Ж.* 41, 911 [1909].

gemischten Äthern erwarten. Das ist aber nicht der Fall; einfache und gemischte Äther entstehen, wie meine Versuche gezeigt haben, nur bei der Einwirkung von hochmolekularen Jodmagnesium-alkoholaten auf Säure-äthyl- und -methylester. Demgemäß ist es notwendig, eine andere Erklärung der Reaktion zu suchen.

Meiner Meinung nach entstehen einfache und gemischte Äther bei der Einwirkung von Jodiden (bzw. Bromiden) auf Haloidmagnesium-alkoholate nach der Gleichung:

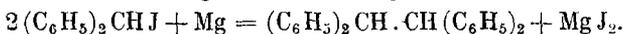


Der Reihe nach entstehen Jodide bei der Reaktion von Säure-estern hochmolekularer Alkohole mit Magnesiumjodid gemäß der Gleichung:



In Grignardscher Lösung befindet sich Magnesiumjodid zwar in geringer Menge; da aber Magnesiumjodid bei der Umsetzung von Alkyljodiden mit Haloidmagnesium-alkoholaten regeneriert wird, so genügt eine geringe Menge des Salzes, um eine merkliche Menge eines Esters in einfachen oder gemischten Äther umzuwandeln.

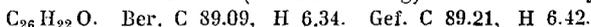
Wenn meine Erklärung der Reaktion zutreffend ist, könnte man wohl bei Überschuß von Magnesium im Reaktionsgemisch die Entstehung der Kohlenwasserstoffe nach folgender Gleichung erwarten:



Die folgenden Versuche bestätigen diese Erklärung des Reaktionsmechanismus.

Äthyl-magnesiumjodid wurde bereitete aus 9.6 g Magnesium und 65 g Äthyljodid in 200 ccm absol. Äther. Nach der Zerlegung des Äthylmagnesiumjodids mit 73 g Benzhydrol wurden 70 g Äthylacetat in den Reaktionskolben eingetragen, nachdem das Gemisch 50 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden erwärmt wurde. Nach der Zerlegung des Reaktionsgemisches mit Wasser und Aufarbeitung wurden zwei Produkte erhalten: eine Flüssigkeit vom Sdp.₁₄ 157—157.5° und ein kristallinisches Produkt, das nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Äther bei 108—109° schmolz. Die Flüssigkeit (Ausbeute 45 g) war Benzhydryl-äthyl-äther. C₁₅H₁₆O. Ber. C 84.87, H 7.59. Gef. C 85.07, 84.87, H 7.36, 7.35.

Das kristallinische Produkt (Ausbeute 25 g) war Dibenzhydryläther.



In ähnlicher Weise verlief die Einwirkung von Äthylbenzoat auf das Jodmagnesium-alkoholat des Benzhydrols: Es wurden 4.8 g Magnesium, 32 g Äthyljodid in 100 ccm absol. Äther und 37 g Benzhydrol in 120 ccm absol. Äther der Reihe nach in Reaktion gebracht. Zum entstandenen Jodmagnesium-alkoholat des Benzhydrols wurden 60 g Äthylbenzoat gebracht und das Reaktionsgemisch 40 Stdn. auf dem Wasserbade bis zum Sieden erwärmt. Nach der Aufarbeitung konnte man 50 g Äthylbenzoat, 27 g Benzhydrol und 8 g Dibenzhydryläther erhalten. Das Äthylbenzoat siedete bei 212—213° (korr.), das Benzhydrol schmolz nach der Umkrystallisation aus Ligroin bei 69—70° (Mischprobe). Der Dibenzhydryläther schmolz nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Äther bei 108—109°.



In vollkommen analoger Weise verlief die Einwirkung von Jodmagnesium-alkoholat des Benzhydrols auf Äthylformiat: Es wurden 5 g Magnesium, 33 g Methyljodid in 150 ccm absol. Äther in Gegenwart von 1 g Jod in Reaktion gebracht. Nach der Zerlegung des Methylmagnesiumjodids mit 36 g Benzhydrol in 160 ccm absol. Äther wurden 30 g Äthylformiat in

den Reaktionskolben hinzugefügt und das Gemisch 30 Stdn. zum Sieden erwärmt. Nach der Aufarbeitung wurden 1 g Tetraphenyl-äthan, 23 g Benzhydryl-äthyl-äther und 8 g Dibenzhydryläther erhalten.

Tetraphenyl-äthan schmolz nach dem Umkrystallisieren aus siedender Essigsäure bei 208—209°.

$C_{26}H_{22}$. Ber. C 93.35, H 6.65. Gef. C 93.12, H 6.55.

Benzhydryl-äthyl-äther siedete bei 157—158° (15 mm).

$C_{15}H_{16}O$. Ber. C 84.87, H 7.59. Gef. C 85.30, H 7.50.

Dibenzhydryläther schmolz nach der Umkrystallisation aus Äther bei 108—109° (Mischprobe).

Um eine weitere Bestätigung meiner Erklärung des Reaktionsmechanismus zu finden, habe ich die Reaktion von Äthylformiat mit dem Jodmagnesium-alkoholat des Benzhydrols in Gegenwart von Magnesium durchgeführt; unter diesen Bedingungen wird das als Zwischenprodukt entstehende Benzhydryljodid bei der Umsetzung mit Magnesium eine größere Ausbeute an Tetraphenyl-äthan liefern. Es wurden 3 g Magnesium, 1 g Jod und 9 g Methyljodid in 50 ccm absol. Äther zur Reaktion gebracht. Nach der Zerlegung des Methyl-magnesiumjodids mit 9 g Benzhydrol in 50 ccm absol. Äther wurden 10 g Äthylformiat hinzugefügt und das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade 40 Stdn. zum Sieden erwärmt. Nach der Zerlegung des Reaktionsgemisches und Aufarbeitung wurden 4.5 g Tetraphenyl-äthan in reinem Zustande (Schmp. 208—209°) erhalten.

$C_{26}H_{22}$. Ber. C 93.35, H 6.65. Gef. C 93.22, H 6.64.

Zu denselben Resultaten hat die Reaktion von Jodmagnesium-alkoholat des Triphenyl-carbinols mit Äthylacetat geführt. Bei dieser Reaktion entsteht Triphenylmethyl-äthyl-äther, wenn auch nur in kleiner Ausbeute; hauptsächlich wurde Triphenyl-carbinol zurück erhalten. Die kleine Ausbeute an Triphenylmethyl-äthyl-äther kann man durch die Annahme erklären, daß sich das Jodmagnesium-alkoholat des Triphenyl-carbinols nach Zugabe des Äthylacetats nur in geringer Menge auflöst, während das Jodmagnesium-alkoholat des Benzhydrols nach Eintragen von 2 Mol. Äthylacetat in das Reaktionsgemisch vollständig in Lösung geht. Es wurde aus 2.4 g Magnesium und 16 g Äthyljodid in 50 ccm absol. Äther Äthyl-magnesiumjodid dargestellt. Die magnesiumorganische Verbindung wurde mit 26 g Triphenyl-carbinol in 250 ccm absol. Äther unter Eiskühlung zerlegt, und zum entstandenen Jodmagnesium-alkoholat wurden 60 g Äthylacetat hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde auf dem Wasserbade 40 Stdn. zum Sieden erwärmt. Nach der Zerlegung des Reaktionsgemisches mit verd. Schwefelsäure und Aufarbeitung wurde ein krystallinisches Produkt erhalten. Durch kombinierte Krystallisation aus Äthylalkohol und Benzol wurden zwei Fraktionen von Krystallen erhalten:

1. Triphenylmethyl-äthyl-äther, Schmp. 84—85°, Ausbeute 5.5 g.

$C_{21}H_{20}O$. Ber. C 87.44, H 7.00. Gef. C 87.02, H 6.85.

2. Triphenyl-carbinol, Schmp. 160—161°, Mischprobe.

Der folgende Versuch zeigte, daß Triphenyl-methyljodid bei der Einwirkung von Jodmagnesium-alkoholat des Triphenyl-carbinols auf Äthylformiat als Zwischenprodukt entsteht. Das aus 2.4 g Magnesium und 16 g Methyljodid in 75 ccm absol. Äther dargestellte Methyl-magnesiumjodid wurde mit 26 g Triphenyl-carbinol in 250 ccm absol. Äther unter Abkühlen zerlegt. Nach dem Eintragen von 25 g Äthylformiat wurde das Reaktionsgemisch 40 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden erwärmt. Beim Zerlegen des Reaktionsgemisches mit verd. Schwefelsäure und Schütteln im Scheide-

trichter schied sich eine ziemlich große Menge von Jod aus. Gleichzeitig schied sich ein feinkrystallinischer, in Äther unlöslicher Niederschlag ab, welcher sich in der Grenze zwischen Äther- und Wasserschicht sammelte. Nach Aufarbeitung wurden erhalten: 19 g Triphenyl-carbinol (Schmp. 160—161°) und 6 g Triphenylmethyl-peroxyd, das nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Benzol bei 185—186° schmolz.

$C_{38}H_{30}O_2$. Ber. C 87.98, H 5.84. Gef. C 88.01, H 5.81.

Die Entstehung von Triphenylmethyl-peroxyd bei dieser Reaktion kann man nur durch Oxydation des Triphenyl-methyljodids erklären, das nach Gomberg⁸⁾ in ätherischer Lösung sehr leicht zum Triphenylmethyl-peroxyd oxydiert wird. Die Entstehung des Triphenyl-methyljodids bei der Reaktion bestätigt auch folgender in Gegenwart eines Überschusses von Magnesium durchgeführter Versuch. Magnesium wurde im Überschuß genommen, um das entstehende Triphenyl-methyljodid in Hexaphenyl-äthan umzuwandeln, das eine ausgeprägte Fähigkeit der Oxydation mit Luft-Sauerstoff besitzt. Es wurden 2.4 g Magnesium (Überschuß 1.2 g) und 9 g Methyljodid in 50 ccm absol. Äther in Reaktion gebracht. Das entstandene Methyl-magnesiumjodid wurde mit 13 g Triphenyl-carbinol in 150 ccm absol. Äther zerlegt. Nach der Zugabe von 15 g Äthylformiat wurde das Reaktionsgemisch 40 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden erwärmt. Nach der Zerlegung des Reaktionsgemisches mit verd. Schwefelsäure und Aufarbeitung wurden 5 g Triphenylmethyl-peroxyd erhalten, Schmp. 185—186°.

$C_{38}H_{30}O_2$. Ber. C 87.98, H 5.84. Gef. C 88.03, H 5.89.

Interessante und für Bestätigung meiner theoretischen Anschauungen über den Mechanismus der Grignardschen Reaktion⁹⁾ wichtige Resultate habe ich auch bei der Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid und Naphthyl-magnesiumbromid auf Säure-ester erhalten.

Die Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Methylbenzoat haben Grignard und Tissier¹⁰⁾ sowie auch Ullmann und Münzhuber¹¹⁾ untersucht. Jene haben Triphenyl-carbinol in fast theoretischer, diese in einer Ausbeute von 87% d. Th. erhalten; die Reaktion wurde unter gewöhnlichen Bedingungen, bei Eiskühlung und sehr vorsichtiger Zugabe des Methylbenzoats, durchgeführt.

Bei meinen Versuchen habe ich die Reaktionsbedingungen stark verändert und dadurch ganz andere Reaktionsprodukte erhalten. Das Phenyl-magnesiumbromid wurde unter gewöhnlichen Bedingungen aus 4.8 g Magnesium und 34 g Brom-benzol in 100 ccm absol. Äther dargestellt. Zu dieser magnesiumorganischen Verbindung wurden 14 g Methylbenzoat unter Kühlung mit Leitungswasser ziemlich schnell hinzugefügt; dabei siedete das Reaktionsgemisch lebhaft. Nach dem Eintragen des Methylbenzoats wurde das Reaktionsgemisch 15 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden erwärmt. Nach der Umarbeitung wurde das Reaktionsprodukt der fraktionierten Krystallisation unterworfen. Es wurden 9 g Triphenylmethyl-methyl-äther und 7 g Triphenyl-carbinol erhalten. Der Triphenylmethyl-methyl-äther schmolz nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol bei 83—84°. Friedel und Crafts¹²⁾ geben für diesen Äther den Schmp. 82° an.

$C_{20}H_{18}O$. Ber. C 87.53, H 6.63. Gef. C 87.26, H 7.02.

⁸⁾ B. 35, 1836 [1902].

⁹⁾ G. Stadnikoff, Über die Anomalien der Grignardschen Reaktion, Odessa 1916 (russisch).

¹⁰⁾ C. r. 132, 1182.

¹¹⁾ B. 36, 404 [1903].

¹²⁾ A. ch. [6] 1, 503.

Triphenyl-carbinol schmolz nach 2-maliger Krystallisation aus Alkohol bei 161—162° (Mischprobe).

Wenn in dieser Reaktion die gemischten und einfachen Äther tatsächlich bei der Einwirkung von Jodid auf Haloidmagnesium-alkoholate entstehen, so kann man Säure-ester und Alkyl-magnesiumhalogenid für die Reaktion mit solchen Radikalen auswählen, daß sich genannte Äther nur spurenweise bilden. Zu diesem Zwecke habe ich die Reaktion von Phenyl-magnesiumbromid auf Benzylbenzoat gewählt. Das bei der ersten Phase der Reaktion entstehende Brommagnesium-alkoholat des Triphenyl-carbinols reagiert nicht mit Benzylbenzoat, so daß kein Triphenylmethylbenzoat entsteht. Wenn die letzte Reaktion nicht stattfindet, so kann man auch keine Bildung von Triphenyl-methylbromid bei der Reaktion zwischen Triphenylmethylbenzoat und Magnesiumbromid erwarten. Dagegen wird das Benzylbenzoat bei 36—40° nur spurenweise mit Magnesiumbromid reagieren. Das in geringer Menge entstehende Benzylbromid wird mit Brommagnesium-alkoholat des Triphenyl-carbinols reagieren und zur Bildung des Triphenylmethyl-benzyl-äthers führen.

Zwei Versuche mit den genannten Ausgangsmaterialien haben gut übereinstimmende Resultate gegeben. Es wurden 9.6 g Magnesium und 65 g Brom-benzol in 300 ccm absol. Äther in Reaktion gebracht. Zur entstandenen magnesiumorganischen Verbindung wurden 45 g Benzylbenzoat in der Weise hinzugefügt, daß das Reaktionsgemisch lebhaft siedete. Nach der Zugabe des Esters wurde das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade 6 Stdn. zum Sieden erwärmt. Nach der Zerlegung des Reaktionsgemisches mit verd. Schwefelsäure und Umarbeitung wurden erhalten: 1. Triphenyl-carbinol, Schmp. 161—162° (Ausbeute 60 % d. Th.), 2. Benzylalkohol, Sdp. 204—207°, 3. Benzylbenzoat, Sdp.₁₅ 185—186° und 4. Triphenylmethyl-benzyl-äther, Schmp. 106—107° (Ausbeute 2.3 % d. Th.).

0.1653, 0.1930 g Sbst.: 0.5383, 0.6286 g CO₂, 0.0948, 0.1104 g H₂O.

C₂₆H₂₂O. Ber. C 89.09, H 6.34. Gef. C 88.83, 88.84, H 6.42, 6.40.

Bestimmung des Molekulargewichts: 0.0872, 0.1505 g Sbst.: 22.23, 22.23 g Benzol, 0.062°, 0.106° Depression.

C₂₆H₂₂O. Ber. M 350. Gef. M 323, 326.

Um die Ausbeute an Triphenylmethyl-benzyl-äther zu erhöhen, habe ich dieselbe Reaktion in einer Druckflasche bei 100° durchgeführt. Angewandt: 2.3 g Magnesium und 16 g Brom-benzol in 70 ccm absol. Äther. Zur entstandenen magnesiumorganischen Verbindung wurden 20 g Benzylbenzoat unter Eiskühlung sehr vorsichtig hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 5 Stdn. in siedendem Wasserbade erwärmt. Die übliche Umarbeitung lieferte ein dickes Öl, welches nach seiner reizenden Wirkung auf die Schleimhäute Benzylbromid enthalten muß. Das Öl wurde in Äther gelöst und die Lösung mit wäßrigem Ätznatrium zur Entfernung des Benzylbromids ausgewaschen. Nach Abdampfen des Äthers ist ein krystallinisches Produkt zurückgeblieben, das bei der fraktionierten Krystallisation lieferte: Triphenyl-carbinol, Schmp. 161—162° (Ausbeute 15 % d. Th.) und 5 g Triphenylmethyl-benzyl-äther, Schmp. 106—107° (Ausbeute 30 % d. Th.).

C₂₆H₂₂O. Ber. C 89.09, H 6.34. Gef. C 88.70, H 6.43.

Bei der Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Benzylbenzoat unter geeigneten Bedingungen entsteht nicht nur Triphenyl-carbinol, sondern auch Triphenylmethyl-benzyl-äther.

Phenyl-magnesiumbromid und Äthylbenzoat: Es wurden 4.8 g Magnesium und 35 g Brom-benzol in 150 ccm absol. Äther zur Reaktion gebracht. Zum entstandenen Phenyl-magnesiumbromid wurden 30 g Äthylbenzoat (Überschuß 15 g) in der Weise hinzugefügt, daß dabei das Reaktionsgemisch lebhaft siedete. Nach der Zugabe des Äthylbenzoats wurde das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade 20 Stdn. zum Sieden erwärmt. Nach Umarbeitung wurden erhalten: 11 g Triphenyl-carbinol, Schmp. 161—162° (Ausbeute 42% d. Th.) und 9 g Triphenylmethyl-äthyl-äther, Schmp. 81—85° (Ausbeute 31% d. Th.).

$C_{21}H_{20}O$. Ber. C 87.44, H 7.00. Gef. C 87.28, H 6.86.

Phenyl-magnesiumbromid und Äthylformiat: Zu dem aus 4.8 g Magnesium und 34 g Brom-benzol in 150 ccm absol. Äther hergestellten Phenyl-magnesiumbromid wurden 11 g Äthylformiat unter Kühlung mit Leitungswasser in der Weise hinzugefügt, daß dabei das Reaktionsgemisch siedete. Nach der Zugabe des Äthylformiats wurde das Reaktionsgemisch 4 Stdn. zum Sieden erwärmt. Nach der Umarbeitung habe ich erhalten: 6 g Dibenzhydriläther, Schmp. 108—109°,

$C_{26}H_{22}O$. Ber. C 89.09, H 6.34. Gef. C 88.91, H 6.37,

und 15 g Benzhydril-äthyl-äther, Sdp.₁₉ 160—161°; das Produkt war aber mit einem Kohlenwasserstoff verunreinigt.

$C_{15}H_{16}O$. Ber. C 84.87, H 7.59. Gef. C 85.89, H 7.12.

Um festzustellen, daß Benzhydrilbromid auch bei dieser Reaktion als Zwischenprodukt entsteht, habe ich die Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Äthylformiat in Gegenwart von Magnesium durchgeführt, weil das entstandene Benzhydrilbromid bei diesen Bedingungen mit Magnesium reagieren und zur Bildung von Tetraphenyl-äthan führen muß. Es wurden 7.2 g Magnesium (Überschuß 2.4 g), 32 g Brom-benzol in 150 ccm absol. Äther und 1 g Jod in Reaktion gebracht. Zum entstandenen Phenyl-magnesiumbromid wurden 15 g Äthylformiat in der Weise hinzugefügt, daß dabei das Reaktionsgemisch lebhaft siedete. Nach der Zugabe des Esters wurde das Reaktionsgemisch 4 Stdn. zum Sieden erwärmt. Bei diesem Versuche wurden hauptsächlich teerartige Produkte erhalten. Es ist aber gelungen, 2.5 g Tetraphenyl-äthan, Schmp. 208—209° (aus Eisessig), abzuscheiden:

$C_{26}H_{22}$. Ber. C 93.35, H 6.65. Gef. C 92.85, H 6.81.

α -Naphthyl-magnesiumbromid und Äthylformiat: Es wurden 4.8 g Magnesium und 42 g Brom-naphthalin in 150 ccm absol. Äther in Reaktion gebracht. Zu dem α -Naphthyl-magnesiumbromid wurden 15 g Äthylformiat in der Weise hinzugefügt, daß dabei das Reaktionsgemisch siedete. Nach 4-stdg. Erwärmen zum Sieden wurde das Reaktionsgemisch mit verd. Schwefelsäure zerlegt. Dabei schied sich ein in Äther wenig löslicher Di-[α -naphthyl]-methyl-äthyl-äther aus, der nach 2-maliger Krystallisation aus siedendem Alkohol bei 134—135° schmolz.

$C_{23}H_{20}O$. Ber. C 88.40, H 6.47. Gef. C 87.99, H 6.44.

Dieser Äther entstand durch folgende Umsetzungen: α -Naphthylbromid \rightarrow α -Naphthyl-magnesiumbromid \rightarrow Brommagnesium-alkoholat des Dinaphthyl-carbinols \rightarrow Dinaphthylformiat \rightarrow Dinaphthyl-brom-methan \rightarrow Dinaphthylmethyl-äthyl-äther.

Auf Grund dieser Untersuchungen kann man nunmehr die Reaktion von Alkyl-magnesiumhalogeniden mit Säure-estern durch folgendes Schema ausdrücken:

- I. $2 R.MgJ + R'.COOC_2H_5 = (R)_2(R')CO.MgJ + C_2H_5.O.MgJ$;
 II. $(R)_2(R')CO.MgJ + R'.COOC_2H_5 = R'.COO.C(R)_2(R') + C_2H_5.O.MgJ$;
 III. $R'.COOC(R)_2(R') + MgJ_2 = R'.CO.O.MgJ + (R)_2(R')C.J$;
 IV. $(R)_2(R')C.J + (R)_2(R')C.O.MgJ = (R)_2(R')C.O.C(R)_2(R') + MgJ_2$;
 V. $(R)_2(R')C.J + C_2H_5.O.MgJ = (R)_2(R')C.O.C_2H_5 + MgJ_2$;
 VI. $2(R)_2(R')C.J + Mg = (R)_2(R')C.C(R)_2(R') + MgJ_2$.

Diese Untersuchung wurde im Chemisch-technischen Laboratorium der Universität Odessa 1915—1916 durchgeführt.

2. Fr. Hein und O. Schwartzkopf: Chrom-organische Verbindungen, IV.: Über das Tetraphenyl-chromhydroxyd.

[Aus d. Laborat. für Angew. Chem. u. Pharmazie d. Univ. Leipzig]

(Eingegangen am 19. Oktober 1923.)

Die vorwiegend abnorme Salzbildung des Pentaphenyl-chromhydroxyds¹⁾ lieferte, wie F. Hein²⁾ zeigen konnte, und wie auch aus einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit ersehen werden kann, zahlreiche Tetraphenyl-chromsalze, was zu der Auffassung führte, daß diese unter den Polyphenyl-chromverbindungen eine bevorzugte Stellung einnehmen. Die den Tetraphenyl-chromsalzen entsprechende Base, das Tetraphenyl-chromhydroxyd näher kennen zu lernen, erschien unter diesem Umständen besonders wünschenswert, was uns veranlaßte, die nachfolgende Untersuchung auszuführen.

Hierbei gelang zunächst die Ausarbeitung zweier Methoden zur Darstellung der Base aus dem Tetraphenyl-chromjodid, das seinerseits bequem aus dem Pentaphenyl-chromhydroxyd gewonnen werden kann³⁾, und zwar

a) durch Umsetzung des Jodids in Chloroform bzw. Methylalkohol mit Silberoxyd, im ersten Fall unter Zusatz von Wasser, wobei die Base praktisch quantitativ in dieses überging, was leicht daran zu erkennen war, daß vor Zusatz des Silberoxyds die Chloroform-Schicht intensiv orange, das Wasser fast farblos, nach der Behandlung dagegen das Chloroform beinahe völlig entfärbt, die Wasser-Schicht aber orangefarbig war,

b) auf elektrolytischem Wege, wobei eine alkoholische Lösung des Jodids elektrolysiert wurde.

Das Tetraphenyl-chromhydroxyd $(C_6H_5)_4CrOH + 3H_2O$ ist merkwürdigerweise empfindlicher als das Pentaphenyl-chromhydroxyd gegen Einflüsse aller Art und kann daher auch nur bei vorsichtigem Arbeiten rein erhalten werden; es krystallisiert mit 3 Mol. Wasser, von welchem über Chlorcalcium eins unter geringer Bräunung (vergl. die Entwässerung des Pentaphenyl-chromhydroxyd-Tetrahydrats) abgegeben wird. Merkwürdigerweise unterscheidet sich die Base bezüglich des Schmelzpunktes kaum vom Pentaphenyl-chromhydroxyd; denn sie schmilzt wie dieses bei 104—105° (unkorr.). Da sie ferner ebenfalls aus orangefarbigem, ähnlich blättchenförmigen Kryställchen besteht, so kann zur ersten Unterscheidung außer

¹⁾ Dargestellt aus dem rohen Polyphenyl-chrombromid, das bei der Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Chromchlorid erhalten wurde; B. 54, 1908 [1921].

²⁾ B. 54, 2708 [1921]. ³⁾ B. 54, 2716 [1921].