

werden kann. Das Chlormagnesium zersetzt sich in Gegenwart der Fasern weit leichter als ohne Fasern, und die abgespaltene Salzsäure besorgt den Abbau zu Zuckern oder den Zuckern nahestehenden Stoffen, die durch Säure-Wirkung oder durch Wasser-Entziehung mittels der Chloride in kohlen-artige Substanz übergehen.

Für die Anschauung, daß Säuren eine Umwandlung in kohlen-artige Substanz bewirken können, sprechen auch Versuche, die vor einigen Jahren mit Zellstoffen, Hydro- und Oxy-cellulose bei 105° angestellt worden sind. Der in Breiform gebrachte Zellstoff war mit 0.1-proz. Oxalsäure-Lösung innig durchtränkt worden. Man hatte den Brei in Röhren eingefüllt, diese zugeschmolzen und 100 Stdn. in einem elektrischen Trockenschrank auf 105° erhitzt. Nach dieser Zeit waren die anfangs schneeweißen Präparate hell bis dunkelbraun geworden. Eine Verkohlung, wie sie in den oben beschriebenen Versuchen erreicht worden ist, war jedoch nicht eingetreten.

Es scheint demnach, als ob bei Zusammenwirkung von Salz und Säure eine besonders rasche Umwandlung von Cellulose in kohlen-artige Stoffe erreicht werden kann. Es sind Versuche angesetzt, um bei noch niederen Temperaturen diese kohlen-artigen Stoffe sowohl mit Hilfe von Chlormagnesium als auch mittels organischer Säuren herzustellen.

Aus den vorstehend beschriebenen noch unvollständigen Versuchen scheint eines schon mit Sicherheit hervorzugehen: daß man mit Hilfe der Salze des Meerwassers Cellulosematerial in kohlige Substanzen bei verhältnismäßig niederen Temperaturen in überraschend kurzer Zeit umwandeln kann. Da Meerwasser mit dem Ausgangsmaterial für die Kohlenlager, dem abgestorbenen Baum- oder sonstigen Pflanzenmaterial subtropischer Baumstämme, sicherlich in Berührung gekommen ist, besteht schon jetzt eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß eine Verkohlung der Cellulose auf dem angedeuteten Wege bei der Kohlenbildung eine Rolle gespielt hat. Dieser Schluß gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch Versuche, die in analoger Weise mit Holzsubstanz durchgeführt worden sind, die zu ganz ähnlichen Ergebnissen geführt haben. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Eberswalde, Versuchsstation für Holz- und Zellstoff-Chemie,
den 19. Dezember 1923.

59. Euklid Sakellarios und Th. Kyrimis: Zur Kenntnis der Reaktion der Organomagnesiumverbindungen mit Kupfer(2)-chlorid.

(Eingegangen am 22. Dezember 1923.)

In der Absicht, Verbindungen mit organisch gebundenem Kupfer darzustellen, versuchten wir die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf entwässertes Kupfer(2)-chlorid; wir hofften dabei, daß auch in diesem Falle die Reaktion nach dem bekanntesten Schema der Umsetzung zwischen Magnesiumverbindungen und Quecksilber(2)- oder Blei(2)-chlorid verlaufen und uns zu dem noch nicht bekannten Kupferdiphenyl führen würde. Unsere Bemühungen in dieser Richtung schlugen jedoch bisher fehl; wenn wir unsere Versuche trotzdem schon jetzt veröffentlichen, so geschieht dies, weil wir aus einigen Referaten im »Zentralblatt«

ersehen haben, daß in derselben Richtung auch von anderen Seiten gearbeitet wird.

So hat René Reich¹⁾ die Existenz des Kupferphenyls, das er bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Kupfer(1)-jodid in unreinem Zustand erhielt, wahrscheinlich gemacht. Andererseits haben Michailenko und seine Mitarbeiter²⁾ die Einwirkung von Halogenkohlenwasserstoffen in ätherischer Lösung auf Magnesium in Gegenwart von Kupfer(2)-chlorid, Eisen(3)-chlorid, Eisen(3)-bromid und Quecksilber(2)-bromid, die genannter Forscher als »Aktivatoren« bezeichnet, studiert; er erhielt dabei beim Kochen von Brombenzol in Äther mit Magnesium³⁾ und 4 Mol.-Proz. Eisen(3)-chlorid eine 100-proz. Ausbeute an Diphenyl. Beim Ersatz des Eisen(3)-chlorids durch Kupfer(2)-chlorid erzielte Michailenko bessere Ausbeuten als in Abwesenheit von »Aktivatoren«, doch gibt er die Menge des sich auch in diesem Fall bildenden Diphenyls nicht an. Ein Zusatz von Kupfer(2)-chlorid (0.01—0.04 Mol. auf 1 At. Mg) in mit einer ätherischen Lösung von Benzylchlorid übergossenem Magnesium lieferte die theoretische Ausbeute an Dibenzyl.

Unsere Arbeitsweise war eine ganz andere als die der oben erwähnten Autoren. Wir bereiteten in bekannter Weise eine ätherische Phenylmagnesiumbromid-Lösung (2 Mol.) und ließen sie zunächst auf 1 Mol. entwässertes Kupfer(2)-chlorid, das in absol. Äther suspendiert war, unter Eis-Kochsalz-Kühlung einwirken. Unter bedeutender Wärmeentbindung und Grünfärbung des Äthers verwandelte sich das Kupfer(2)-chlorid in eine zähe, klebrige, dunkelgefärbte Masse, die beim Stehenlassen im verschlossenen Gefäß langsam, beim Kochen auf dem Wasserbade rascher in ein lockeres Pulver übergang. Als wir das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzten, erhielten wir Kupfer(1)-chlorid, Magnesiumhydroxyd, Magnesiumsalze, Diphenyl und Benzol, dessen Menge genau 1 Mol. Phenylmagnesiumbromid entsprach. Das Auftreten von Benzol in solcher Menge deutete darauf hin, daß die Magnesiumverbindung nur teilweise umgesetzt war. Wir wiederholten daher unsere Versuche unter Anwendung äquimolekularer Mengen der Reagenzien und erhielten nunmehr bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ca. 90% der theoretisch berechneten Menge Diphenyl neben wenig Benzol, welches seine Entstehung wohl einem Wassergehalt des Kupfer(2)-chlorids verdankte; als anorganische Bestandteile beobachteten wir Kupfer(1)-chlorid und Magnesiumsalze.

Wir glauben, daß unsere Versuche folgende Anhaltspunkte zu einer Erklärung der Rolle der Aktivatoren geben: Die sich intermediär bildende Magnesiumverbindung wirkt reduzierend auf den Aktivator; das Metall geht in die niedrigere Oxydationsstufe über, und die beiden freiwerdenden Aryl- und Alkylreste vereinigen sich alsbald zu Diarylen oder Dialkylen: $2 R \cdot Mg \cdot X + 2 Cu Cl_2 = R \cdot R + 2 Cl \cdot Mg \cdot X + 2 Cu Cl$. Einen analogen Reaktionsverlauf haben Bennett und Turner⁴⁾ bei der Einwirkung von Alkyl- und Arylmagnesiumhaloiden auf Chromchlorid festgestellt. Bemerkenswert ist, daß eine solche Verknüpfung der beiden Reste nur durch Salze von Metallen, die zwei Reihen von Salzen zu bilden vermögen, veranlaßt wird; da das Metall hierbei von der höheren in die niedrigere Oxydationsstufe übergeht, kann man diese Reaktion als einen echten Reduktionsprozeß auffassen.

Nach dem Scheitern unserer Versuche zur Darstellung des Kupferdiphenyls haben wir uns bemüht, die geschilderte Reaktion für präparative Zwecke auszunützen. Da das Kupfer(2)-chlorid leicht zugänglich ist und bequem regeneriert werden kann, erscheint diese Methode für synthetische Zwecke sehr geeignet, zumal man hier bei niedriger Temperatur und

¹⁾ C. 1923, III 1010.

²⁾ C. 1923, III 1014.

³⁾ Im Referat ist die Menge nicht angegeben.

⁴⁾ C. 1914, II 134.

deshalb auch mit empfindlichen Körpern arbeiten kann, bei welchen die Ullmannsche Methode versagen würde. So haben wir unser Verfahren u. a. mit Erfolg zu Synthesen des α, δ -Diphenyl- α, γ -butadiens und des Hydrodicamphens benutzt. Ersteres haben wir in einer Ausbeute von 40.5% der Theorie (unter Berücksichtigung des nicht umgesetzten Magnesiums) erhalten; diese nur geringe Ausbeute erklärt sich daraus, daß nach Tiffeneau⁵⁾ bei der Einwirkung von Bromstyrol auf Magnesium neben der normalen Magnesiumverbindung auch etwas Diphenylbutadien, Phenylacetylen, Styrol und [Phenylacetylenyl]-magnesiumbromid entsteht. Weit besser war die Ausbeute bei unserer Darstellung des Hydrodicamphens; das Produkt zeigte den von Houben⁶⁾ für *d*-Hydrodicamphen angegebenen Schmp. 86°. Mit der näheren Untersuchung dieses aus rechtsdrehendem Pinenhydrochlorid dargestellten Kohlenwasserstoffs sind wir zurzeit noch beschäftigt; die Versuche zur Darstellung des Kupferdiphenyls werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

1. Phenylmagnesiumbromid und Kupfer(2)-chlorid.

4.8 g sorgfältig gereinigtes Magnesiumband werden mit 31.4 g Brombenzol in 80 ccm absol. Äther in bekannter Weise zur Reaktion gebracht; nach beendeter Umsetzung läßt man die Lösung in eine Suspension von 27 g entwässertem Kupfer(2)-chlorid in 100 ccm Äther unter guter Kühlung und Ausschluß von Feuchtigkeit eintropfen. Unter beträchtlicher Wärmeentbindung, die Aufsieden des Äthers hervorruft, verwandelt sich das Kupfer(2)-chlorid in eine zähe, klebrige, dunkelgefärbte Masse, und der Äther färbt sich vorübergehend schmutzig grün, dann dunkelbraun, um schließlich klar und farblos zu werden. Man erwärmt 1 Stde. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler; nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser und kalter Salzsäure bis zur Auflösung des Cuprochlorids und trennt dann die ätherische von der wäßrigen Schicht; man wäscht letztere mit Salzsäure, Ammoniak und Wasser, trocknet sie mit Chlorcalcium und dampft den Äther ab. Es hinterbleiben 13.09 g eines sofort erstarrenden Öls, das als Diphenyl identifiziert wurde. Schmp. 70.5°. Ausbeute 90% der Theorie.

2. *p*-Tolylmagnesiumbromid und Kupfer(2)-chlorid.

34.2 g *p*-Brom-toluol werden in 80 ccm Äther unter Zusatz von einem Körnchen Jod mit 4.8 g Magnesium zur Reaktion gebracht. Die so entstehende *p*-Tolylmagnesiumbromid-Lösung läßt man unter Einhaltung der beim Diphenyl geschilderten Bedingungen in eine Suspension von 27 g Kupfer(2)-chlorid in 100 ccm Äther eintropfen. Verfährt man alsdann weiter wie beim Beispiel (1), so erhält man 15.3 g reines Di-*p*-tolyl vom Schmp. 121°, entspr. 84% der Theorie.

3. α -Naphthylmagnesiumbromid und Kupfer(2)-chlorid.

Das α -Naphthylmagnesiumbromid wurde nach der Vorschrift von Acree⁷⁾ dargestellt, die wir jedoch wie folgt etwas modifiziert haben: 2.4 g Magnesium werden mit 20.7 g frisch destilliertem α -Brom-naphthalin, in 18 ccm Äther gelöst, übergossen und mit einem Körnchen Jod versetzt. Nach ungefähr $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade setzt die Reaktion ein, und das Wasserbad wird alsbald entfernt. Sobald die Reaktion träge zu werden und die Magnesiumverbindung auszukristallisieren

⁵⁾ C. r. 185, 1346—48.

⁶⁾ B. 88, 3796 [1905].

⁷⁾ B. 37, 626 [1904].

beginnt, versetzt man das Gemisch mit 25 ccm frisch über Natrium destilliertem Benzol, welches die Krystalle sofort auflöst. Man erwärmt schließlich auf dem Wasserbade, bis das Magnesium bis auf einen geringen Rest verbraucht ist.

Die so erhaltene α -Naphthylmagnesiumbromid-Lösung läßt man unter guter Kühlung in eine Suspension von 13.5 g Kupfer(2)-chlorid in 50 ccm Äther einfließen. Unter denselben Erscheinungen wie beim Brom-benzol findet Reaktion statt. Nach dem Zersetzen mit Wasser und verd. Salzsäure isoliert man ca. 10 g Dinaphthyl vom Schmp. 154°. Ausbeute ca. 80% der Theorie.

4. Benzylmagnesiumbromid und Kupfer(2)-chlorid.

Nach Hell⁸⁾ reagiert in Äther gelöstes Benzylchlorid mit Magnesium erst nach 1—2 stdg. Stehen. Wir haben beobachtet, daß dreimal destilliertes und unmittelbar nach der Destillation verwendetes Benzylchlorid nach dem Zusatz von etwas Jod sofort mit Magnesium reagiert, und zwar ebensogut wie Methyljodid. In Übereinstimmung mit den Angaben Hells haben wir dagegen feststellen müssen, daß auch im besten Falle 10% des Magnesiums unangegriffen bleiben. Der Grund des Reaktionsverzuges bei der Anwendung von nicht frisch destilliertem Benzylchlorid liegt darin, daß dieses geringe Mengen Salzsäure enthält, die das Metall mit Magnesiumchlorid überziehen.

2.4 g Magnesium werden mit 12.6 g Benzylchlorid und 25 ccm Äther überschichtet und mit etwas Jod versetzt. Es beginnt fast augenblicklich eine heftige Reaktion, die man zweckmäßig durch äußere Kühlung in Schranken hält. Nach beendeter Umsetzung läßt man die dickflüssige, noch nicht erkaltete Lösung zu einer Suspension von 13.5 g Kupfer(2)-chlorid in 50 ccm Äther hinzufießen. Verfährt man hiernach wie beim Brom-benzol weiter, so erhält man nach dem Abdestillieren des Äthers 7 g reines Dibenzyl, Schmp. 52°. Die Ausbeute, auf das verbrauchte Magnesium berechnet, beträgt 83.5% der Theorie.

5. Styrylmagnesiumbromid und Kupfer(2)-chlorid.

18.3 g im Vakuum destilliertes ω -Brom-styrol werden mit 40 ccm Äther verdünnt und mit 2.4 g Magnesium und einer Spur Jod oder besser mit 0.1 g Jodäthyl versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade setzt die Reaktion ein. Man entfernt sodann das Wasserbad, worauf die Reaktion, die manchmal sehr stürmisch wird, nach etwa 3 Stdn. beendet ist. Auch im besten Falle bleiben 0.6—0.7 g des Magnesiums unangegriffen. Man läßt dann die entstandene Lösung in eine Suspension von 13.5 g Kupfer(2)-chlorid in 50 ccm Äther einfließen. Das Reaktionsprodukt wird nach der bereits beschriebenen Methode aufgearbeitet. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt ein Rückstand, welcher von Krystallen des α, δ -Diphenyl- α, γ -butadiens durchsetzt ist. Man filtriert von den Krystallen ab, wäscht sie mit Benzol und krystallisiert sie schließlich aus Benzol um. Schmp. 147°. Das ölige Filtrat schied auf Zusatz von Ligroin Krystalle ab, die sich ebenfalls als Diphenyl-butadien erwiesen. Die Gesamtausbeute beträgt 3—4 g; auf das umgesetzte Magnesium berechnet, entspricht sie 40—45% der Theorie.

⁸⁾ B. 37, 455 [1904].

6. Hydrocamphenylmagnesiumchlorid und Kupfer(2)-chlorid.

1.4 g Magnesium werden mit einer Lösung von 0.2 g Bromäthyl in 1 g Äther zur Reaktion gebracht; sobald die Umsetzung lebhaft geworden ist, läßt man eine Lösung von 10 g reinem Pinen-hydrochlorid in 8 g absol. Äther einfließen. Die Reaktion, die man zur Vermeidung der Bildung von Borneol in einer Stickstoff-Atmosphäre vornimmt, verläuft langsam und muß zum Schluß durch Wärmezufuhr vervollständigt werden. Man verdünnt dann das Gemisch mit 25 ccm Äther, trennt vom unangegriffenen Magnesium und läßt die Lösung in eine Suspension von 8 g Kupfer(2)-chlorid einfließen. Man verfährt dann in der üblichen Weise weiter und behandelt den nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibenden Rückstand nacheinander mit absol. Alkohol und Petroläther. Hierbei bleiben 3 g Hydrocamphen zurück. Aus Benzol und Eisessig umkrystallisiert, schmilzt die Substanz scharf bei 86°. Eine eingehendere Untersuchung der optischen Verhältnisse ist im Gange.

7. Isoamylmagnesiumbromid und Kupfer(2)-chlorid.

22.7 g Isoamylbromid, in 60 ccm Äther gelöst, werden mit 3.6 g Magnesium unter Zusatz von etwas Jod zur Reaktion gebracht. Hierbei ist Vorsicht am Platze, da die Umsetzung leicht so stürmisch verläuft, daß der Kolbeninhalt aus dem Kühler herausgeschleudert wird. Es ist daher empfehlenswert, Eiswasser bereit zu halten und die Reaktion durch äußere Kühlung zu mäßigen. Das Gemisch läßt man in eine Suspension von 20.3 g Kupfer(2)-chlorid eintropfen und verfährt dann in bekannter Weise weiter. Man erhält ca. 4—5 g des Decans $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, das bei 159—160° konstant siedet. Die Ausbeute beträgt nur 60% der theoretischen; der Fehlbetrag ist, wie wir wiederholt festgestellt haben, auf die Flüchtigkeit des Diisoamyls mit Ätherdämpfen zurückzuführen.

Aus d. wiss. Laborat. d. Farbwerke vorm. S. A. Oekonomides & Co.,
Neu-Phaleron, den 14. Dezember 1923.

60. Harry Oskar Meyer: Eine neue Synthese der Nitranilsäure.

[Aus d. Organ. Abteilung d. Chem. Instituts d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 19. Dezember 1923.)

Die Nitranilsäure wurde bisher im wesentlichen nach der von Nietzki¹⁾ ausgearbeiteten Methode aus Diacetyl-hydrochinon mittels Salpeter-Schwefelsäure oder nach Nef²⁾ aus Chloranil durch Einwirkung von Alkalinitrit dargestellt. Substituierte Benzochinone wurden einer Nitrierung unterzogen von Hantzsch³⁾, der das basische Na-Salz der Dioxychinon-terephthalsäure als Ausgangsmaterial benutzte, und von Nietzki und Schmidt⁴⁾, welche die Darstellung der Nitranilsäure aus Dioxychinon mit rauchender Salpetersäure durchführten. Ausdrücklich hebt Nietzki⁵⁾ hervor, es sei ihm seltamerweise nie gelungen, Nitranilsäure aus Chinon zu erhalten.

Das Verhalten des Benzochinons gegen Salpetersäure ist bisher nur in geringem Maße untersucht worden⁶⁾: Liebermann⁷⁾ und Nietzki⁸⁾ hatten

¹⁾ B. 16, 2093 [1883], 43, 3457 [1910]. ²⁾ B. 20, 2027 [1887]; Am. 11, 17 [1889].

³⁾ B. 19, 2398 [1886]. ⁴⁾ B. 21, 2376 [1888]. ⁵⁾ B. 16, 2093 [1883].

⁶⁾ A. 431, 164 [1923]. ⁷⁾ B. 10, 2179 [1877]. ⁸⁾ A. 215, 137 [1882].