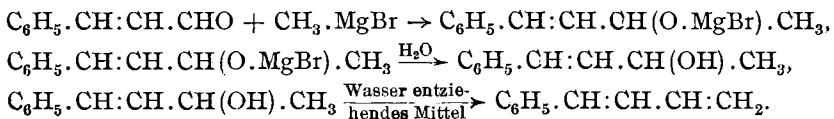


mikroskopischer Vergrößerung rautenförmige, feine, farblose Tafeln erkennen ließ, die bei 105—107° schmolzen. Dies ist die monomere Form, wie Molekulargewichts-Bestimmungen nach Rast erkennen ließen. Es wurden Molekulargewichte von 221 und 197 in Campher festgestellt, während sich 210 berechnet. Eine nähere Untersuchung der höchst empfindlichen Substanz mußte leider aus Mangel an Material unterbleiben.

**367. Irving E. Muskat und Helen Ludeman:**  
**Über die Isolierung der intermediären Grignardschen Additions-**  
**verbindung  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(O \cdot MgBr) \cdot CH_3$ <sup>1)</sup>.**

[Aus d. Kent Chemical Laboratory d. Universität Chicago.]  
 (Eingegangen am 1. Juli 1929.)

Im Verlauf einer Untersuchung über konjugierte Systeme brauchten wir das  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha, \gamma$ -butadien. Die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs ist bereits mehrfach beschrieben worden<sup>2)</sup>; die von uns benutzte Methode war die von Carl von der Heide<sup>3)</sup> angegebene. Nach dieser Methode wird Zimtaldehyd mit Methyl-magnesiumbromid behandelt und die entstehende Grignardsche Additionsverbindung durch 30-proz. Schwefelsäure hydrolysiert. Diese Reaktion liefert das  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha, \gamma$ -butadien,  $C_6H_5 \cdot CH : CH : CH_2$ . Wird aber die intermediäre Grignardsche Additionsverbindung mit Wasser anstatt mit Schwefelsäure hydrolysiert, so bildet sich Methyl-styryl-carbinol,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . Diese Reaktionen können durch folgendes Schema dargestellt werden:



Bei der Herstellung der intermediären Grignardschen Additionsverbindung bemerkten wir, daß sich bei längerem Stehen des Gemisches an den Wänden des Reaktionskolbens farblose Krystalle der intermediären Verbindung absetzten. Diese Krystalle wurden sorgfältig entfernt, durch Auswaschen mit trockenem Äther von der Mutterlauge befreit, getrocknet und analysiert. Die Analyse stimmte auf die Formel  $C_{14}H_{21}O_2MgBr$ , welche die intermediäre Grignardsche Additionsverbindung mit 1 Mol. Äther darstellt:  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(O \cdot MgBr) \cdot CH_3, (C_2H_5)_2O$ . Der Äther konnte leicht durch 1-stdg. Erhitzen der Verbindung auf 80° unter vermindertem Druck entfernt werden. Das äther-freie Produkt hat eine graugelbe Farbe und ist eher amorph als krystallinisch. Die Analyse stimmte auf die Formel  $C_{10}H_{11}OMgBr$ , d. h. auf die empirische Formel für die intermediäre Grignardsche Additionsverbindung  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(O \cdot MgBr) \cdot CH_3$ .

<sup>1)</sup> Die hier veröffentlichte Arbeit ist in einer von Miss Helen Ludeman der Ogden Graduate School of Science der Universität Chicago vorgelegten Dissertation zur Erlangung der Würde eines Master of Science enthalten, 1929.

<sup>2)</sup> Liebermann, B. **33**, 2400 [1900]; Doebner, B. **35**, 2129 [1902]; Klages, B. **35**, 2649 [1902]; Liebermann und Riiber, B. **35**, 2696 [1902]; Riiber, B. **36**, 1404 [1904]; Carl von der Heide, B. **37**, 2101 [1904]; Klages, B. **37**, 2301 [1904].

<sup>3)</sup> Carl von der Heide, B. **37**, 2101 [1904].

Bei ihrer Hydrolyse bildete sich das entsprechende Carbinol,  $C_6H_5.CH:CH.CH(OH).CH_3$ , das im Sdp. ( $144^\circ$  bei 21 mm Druck) und den übrigen Eigenschaften mit dem von Klages<sup>4)</sup> beschriebenen Methyl-styryl-carbinol übereinstimmte; so lieferte es mit Phenylisocyanat dasselbe Phenylurethan (Schmp.  $94^\circ$ ), wie Klages' Carbinol und zersetzte sich beim Destillieren in Phenyl-butadien, welches durch sein Tetrabromid (Schmp.  $146^\circ$ ) identifiziert wurde.

Im Hinblick auf die zahlreichen Untersuchungen Kohlers und seiner Schüler<sup>5)</sup> über die Addition der Grignardschen Verbindungen an ungesättigte Aldehyde und Ketone vom Typus  $(R)(R')C:C(R'').CHO$  und  $(R)(R')C:C(R'').CO.R'''$ , wobei ziemlich oft 1-4-Addition stattfindet, schien es von Interesse, zum Schluß die Struktur des durch Einwirkung von Methyl-magnesiumbromid auf Zimtaldehyd entstehenden Carbinols noch genauer zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde das Carbinol ozonisiert. Bei der Hydrolyse des ozonisierten Produktes wurde Benzaldehyd in 95.5-proz. Ausbeute erhalten. Dadurch ist sicher bewiesen, daß das Methyl-magnesiumbromid sich an die Carbonyl-Gruppe des Aldehyds und nicht, wie Thiele<sup>6)</sup> als möglich voraussetzt, in 1-4-Stellung,  $C:C:C:O$ , anlagert.

Die ein Mol. Äther enthaltende intermediäre Grignardsche Additionsverbindung scheint viel empfindlicher gegen Feuchtigkeit zu sein, als die äther-freie Verbindung. Dieser Unterschied in der Aktivität zeigte sich weiterhin darin, daß die äther-freie Verbindung das Mol. Äther nicht wieder aufnahm, die ursprüngliche Verbindung also nicht wieder zurückbildete.

Diese intermediäre Grignardsche Additionsverbindung ist erst die zweite, die bisher in reiner Form isoliert werden konnte<sup>7)</sup>. Ihre Isolierung und der Konstitutionsbeweis bilden eine neue Stütze für die allgemeine Anschauung über die Art der Addition an die Carbonylgruppe ( $>C:O$ ), sowie über den Reaktions-Mechanismus der Grignardschen Verbindungen. Die Tatsache, daß die ein Mol. Äther enthaltende intermediäre Verbindung reaktiver zu sein scheint, als die äther-freie Verbindung, legt die Vermutung nahe, daß die Rolle des Äthers bei der Bereitung und der Verwendung der Grignard-Verbindungen darin besteht, das Reagens zu aktivieren, möglicherweise durch Oxoniumsalz-Bildung.

### Beschreibung der Versuche.

Herstellung der intermediären Grignardschen Additionsverbindung  $C_6H_5.CH:CH.CH(O.MgBr).CH_3$ ,  $(C_2H_5)_2O$ .

Methyl-magnesiumbromid wird in der üblichen Weise aus 40 g Methylbromid und 10 g Magnesium hergestellt. Die Handhabung geht leichter vonstatten und der Verlust ist geringer, wenn das Methylbromid gasförmig in die ätherische Suspension der Magnesium-Späne eingeleitet

<sup>4)</sup> Klages, B. **35**, 2649 [1902]; s. a. Sand und Singer, B. **35**, 3186 [1902].

<sup>5)</sup> Amer. chem. Journ. **31**, 642 [1904], **33**, 21, 153, 333 [1905], **34**, 137, 570 [1905], **36**, 529 [1906], **37**, 369 [1907], **38**, 511 [1907].

<sup>6)</sup> Thiele, A. **306**, 87 [1899].

<sup>7)</sup> Grignard, Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 558 [1901]. In dieser Arbeit berichtet der Verfasser über die Isolierung einer intermediären Grignardschen Additionsverbindung aus Methyl-magnesiumjodid und Aceton.

wird, anstatt es als Flüssigkeit (Sdp. 4.5°) durch einen Tropftrichter zuzugeben. 30 g Zimtaldehyd (zimtsäure-frei und über Calciumoxyd getrocknet) werden langsam zugetropft, während das Reaktionsgefäß in eine Eis-Kochsalz-Mischung getaucht wird. Es ist nicht zweckmäßig, die theoretische Menge Aldehyd (53 g) anzuwenden, da sich nur ein Teil des Zimtaldehyds mit den Grignard-Reagens verbindet, während der Rest verharzt, wodurch die Krystallisation der intermediären Grignardschen Additionsverbindung verhindert wird. Nach mehrstündigem Stehenlassen (manchmal sind 20 Stdn. nötig) scheiden sich die Krystalle der intermediären Verbindung an den Wänden des Reaktionsgefäßes ab. Sie werden sehr sorgfältig unter Ausschluß von Wasser entfernt, mehrfach mit trockenem Äther (in dem sie etwas löslich sind) ausgewaschen und vom Äther durch Abdunsten bei gewöhnlicher Temperatur befreit. Die reine Verbindung ist farblos und wie zu erwarten, sehr hygroskopisch. Die Analyse zeigt, daß sie 1 Mol. Äther enthält.

0.4190 g Sbst.: 0.7946 g CO<sub>2</sub>, 0.2415 g H<sub>2</sub>O. — 0.3160 g Sbst.: 0.5980 g CO<sub>2</sub>, 0.1775 g H<sub>2</sub>O. — 0.4298 g Sbst.: 0.2486 g AgBr. — 0.5574 g Sbst.: 0.3228 g AgBr. — 1.0108 g Sbst.: 0.1252 g MgO. — 0.9237 g Sbst.: 0.1144 g MgO.

C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>MgBr. Ber. C 51.64, H 6.45, Br 24.58, Mg 7.49.  
Gef. „ 51.74, 51.62, „ 6.45, 6.29, „ 24.61, 24.64, „ 7.47, 7.47.

Der Äther läßt sich durch 1-stdg. Erhitzen der Substanz unter vermindertem Druck auf 80° leicht entfernen. Auffallend ist, daß die ätherfreie Verbindung das abgegebene Mol. Äther nicht wieder aufnimmt und die ursprüngliche Verbindung nicht zurückbildet.

0.3855 g Sbst.: 0.6732 g CO<sub>2</sub>, 0.1495 g H<sub>2</sub>O. — 0.3170 g Sbst.: 0.5548 g CO<sub>2</sub>, 0.1236 g H<sub>2</sub>O. — 0.6747 g Sbst.: 0.5051 g AgBr. — 0.4506 g Sbst.: 0.3375 g AgBr. — 0.4813 g Sbst.: 0.0769 g MgO. — 0.4598 g Sbst.: 0.0735 g MgO.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>OMgBr. Ber. C 47.75, H 4.38, Br 31.82, Mg 9.68.  
Gef. „ 47.64, 47.75, „ 4.34, 4.36, „ 31.86, 31.87, „ 9.64, 9.64.

#### Methyl-styryl-carbinol.

Die intermediäre Grignardsche Additionsverbindung ergab bei der Hydrolyse das entsprechende Methyl-styryl-carbinol. Es war sowohl in seinen physikalischen wie chemischen Eigenschaften mit dem von Klages<sup>4)</sup> beschriebenen Carbinol identisch. Die Verbindung wurde ozonisiert und das Oxydationsprodukt in der üblichen Weise aufgearbeitet. 10 g Methyl-styryl-carbinol ergaben 9.6 g Benzaldehyd-Semicarbazon und 0.7 g Benzoesäure, welche durch Misch-Schmpp. mit den synthetischen Produkten identifiziert wurden. Das Resultat entspricht einer Ausbeute von 95.5% an Benzaldehyd und ist ein Beweis für die angenommene Struktur des Carbinols.

Chicago, Illinois.