

Daß die gefundenen Prozentzahlen hinter den berechneten zurückbleiben, ist auch hier darauf zurückzuführen, daß der Niederschlag nicht vollkommen getrocknet werden konnte.

Umsetzung des Magnesiumdianilides mit Benzoesäure-äthylester lieferte in theoretischer Ausbeute Benzanilid.

109. Wilh. Schlenk jun.:

Die Darstellung äther-freier Organo-magnesiumhalogenide.

(Eingegangen am 27. Januar 1931).

Grignardsche Verbindungen werden bekanntlich fast ausschließlich in Gegenwart von Äther hergestellt. Nur wenige Lösungsmittel werden in der Literatur als einigermaßen befähigt bezeichnet, den Äthyläther zu ersetzen: so Alkylthioäther, Diäthylselenid, Dimethyltellurid; ferner tertiäre Basen, wie Dimethyl-anilin, Pyridin, Chinolin. Das Charakteristische all dieser Verbindungen ist die Eigenschaft, mit den Magnesiumverbindungen Komplexe zu bilden. Bezüglich der Konstitution dieser Additionsverbindungen gehen die Meinungen auseinander; einhellig wird nur die Anschauung vertreten, daß die betreffenden Lösungsmittel-Moleküle gewissermaßen integrierende Bestandteile der Grignard-Verbindungen seien¹⁾, oder daß sie zum mindesten als Katalysatoren zur Entstehung der Organo-magnesiumverbindungen unumgänglich nötig seien²⁾. In der Tat sind bis jetzt definierte Organo-magnesiumverbindungen noch nicht unter Ausschluß solcher Solvenzien, welche zu Komplexbildung befähigen, dargestellt worden³⁾.

In diesem Zusammenhang scheint mir die Beobachtung einiges Interesse zu bieten, daß Organo-magnesiumhalogenide unter den einfachsten Versuchs-Bedingungen bei Zimmer-Temperatur auch in einem Lösungsmittel von ganz anderer Molekularstruktur ohne Zugabe von Katalysatoren obiger Art, nämlich in reinem Benzol, hergestellt werden können. Es ist bei der Darstellung nur erforderlich, daß das sich bildende Alkyl-magnesiumhalogenid, welches in Benzol völlig unlöslich ist, von der Oberfläche des Magnesiums weggeführt wird, damit dieses weiterreagieren kann. Dies ist am einfachsten durch Schütteln zu erreichen. In manchen Fällen ist die Reaktion des Alkylhalogenides mit dem Magnesium schon nach wenigen Tagen bei Zimmer-Temperatur beendet, und zwar verläuft sie im wesentlichen im Sinn der Gleichung $R.Hal + Mg = R.Mg.Hal$; in einem je nach Umständen wechselnden Maße findet auch, der Wurtzschen Reaktion entsprechend, Kohlenwasserstoff-Bildung statt: $2 R.Hal + Mg = R.R + MgHal_2$.

Die Fähigkeit der Kohlenwasserstoffhalogenide, in Benzol mit Magnesium zu reagieren, ist sowohl von der Natur des Halogens als von der Art des Kohlenwasserstoffradikals abhängig. Relativ am leichtesten treten in Reaktion die Jodide, weniger leicht Bromide und Chloride — eine Tatsache, die nach den Erfahrungen mit den üblichen Grignard-Lösungen nicht überrascht.

¹⁾ z. B. Stadnikoff, Journ. prakt. Chem. [2] 88, 1 [1913].

²⁾ z. B. Tschelinzew, Journ. prakt. Chem. [2] 89, 86 [1914].

³⁾ Nur vereinzelt ist die Anschauung geäußert worden, daß der Äther bei der Bildung von Grignard-Verbindungen lediglich die Rolle eines Solvens spiele; z. B. von E. Krause in K. A. Hofmann, Lehrb. d. anorgan. Chem., 6. Aufl., S. 700.

Viel auffallender erscheint der außerordentlich große Einfluß der Kohlenwasserstoffreste auf die Reaktionsfähigkeit, wie die folgenden Ergebnisse zeigen: Phenyl halogenide treten überhaupt nicht merkbar mit dem Magnesium in Reaktion; ebensowenig Methyljodid, wohl dagegen alle anderen, der Prüfung unterworfenen Alkyljodide: Äthyl-, Propyl-, *n*-Butyl-, *n*-Heptyl- und *n*-Octyljodid. Die bei diesen Alkyljodiden beobachteten Reaktions-Geschwindigkeiten sind unter sich äußerst verschieden, und zwar überraschenderweise in erster Linie davon abhängig, ob es sich um Alkylhalogenide von gerader oder ungerader C-Atomzahl handelt. Beispielsweise waren bei einer bei Zimmertemperatur durchgeführten Versuchsreihe nach 2 Monaten folgende Umsätze festzustellen:

Umsetzung zu Organo-magnesiumhalogenid:

Methyljodid	0%
Äthyljodid	11%
Propyljodid	etwa 1%
<i>n</i> -Butyljodid	96%
<i>n</i> -Heptyljodid	etwa 3%
<i>n</i> -Octyljodid	96%

Über das Octyljodid ist zu sagen, daß es, wie das Aussehen des Reaktionsgemisches deutlich erkennen ließ, zweifellos schon längst vor Ablauf der 2 Monate, nämlich schon nach etwa 6 Tagen, vollständig umgesetzt war. Die Resultate machen gleichzeitig deutlich, daß in den beiden „Unterreihen“ der homologen Alkyljodide die Reaktionsfähigkeit mit wachsender Kohlenstoffzahl zunimmt.

Wenn auch unwahrscheinlich so doch nicht absolut ausgeschlossen ist es natürlich, daß durch irgendeine nicht kontrollierbare Zufälligkeit im Äthyl-, Butyl-, Octyljodid Spuren positiv katalysierender Beimengungen, oder im Methyl-, Propyl-, Heptyljodid Spuren von Inhibitoren vorhanden waren, die die Reaktions-Geschwindigkeiten beeinflussen konnten. Es wäre in erster Linie an geringe Mengen von Jod oder Alkohol zu denken, die den Alkylhalogeniden, ihrer Herkunft entsprechend, leicht beigemischt sind. Indessen ist zum Beispiel Methyljodid nach meinen Erfahrungen weder durch besonders sorgfältige Reinigung, noch durch Zusatz der genannten Substanzen zur Reaktion zu bringen. Selbst Zusatz von Äthyljodid als „Initialsubstanz“ fruchtet nicht.

So scheint es doch, daß den erwähnten Regelmäßigkeiten eine tiefere Ursache zugrunde gelegt werden darf; aber die Frage, wie die verschiedene Natur der Alkyle mit paaren und unpaaren C-Atomzahlen sich deuten läßt, ist derzeit wohl nicht zu beantworten.

Experimentelle Bedeutung wird die geschilderte Darstellung magnesiumorganischer Verbindungen (durch Schütteln von Halogenid und Magnesium in Benzol) wohl schwerlich bekommen, wiewohl sich die Verbindungen, hat man sie nur erst einmal, in Benzol ebenso leicht mit Ketonen und Estern umsetzen wie in Äther. Indessen läßt sich die Synthese gegenüber der geschilderten Weise noch überraschend vereinfachen; und zwar dadurch, daß man nach der Methode von Barbier das Keton oder den Ester, mit denen man die Grignard-Verbindung umsetzen will, von Anfang an zusetzt. In den meisten der untersuchten Fälle vollzieht sich dann die Reaktion unter starker Wärme-Entwicklung in Benzol ebenso leicht und

schnell wie eine in Äther vorgenommene Barbiersche Synthese. Die Tatsache erklärt sich wohl in einfacher Weise dadurch, daß die betreffenden Kondensationsprodukte, wie ich feststellen konnte, in Benzol löslich sind. Die Oberfläche des Magnesiummetalls wird also fortwährend von der sich zunächst bildenden Schicht der unlöslichen Organo-magnesiumverbindung befreit, und dadurch wird der flotte Verlauf der Reaktion ermöglicht. Allerdings hat man bei dieser Methode die Nachteile der Barbierschen Synthese in verstärktem Maße zu fühlen: es entstehen oft in erheblicher Menge Nebenprodukte, die nicht nur die Ausbeute der gewünschten Substanz schmälern, sondern oft auch ihre Isolierung erschweren oder verhindern können.

Beschreibung der Versuche.

I. Umsetzung von Kohlenwasserstoffhalogeniden mit Magnesium in Benzol.

1. Alkyljodide: Zehntelmolare Mengen von Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl-, *n*-Butyl-, *n*-Heptyl- und *n*-Octyljodid wurden in je 100 ccm Benzol unter Stickstoff mit je 5 g Magnesium-Band, das unmittelbar vorher mit Sandpapier abgerieben worden war, in den für metallorganische Arbeiten gebräuchlichen Glasröhren⁴⁾ auf einer Maschine geschüttelt. Schon nach kurzer Zeit zeigte sich in einzelnen Gefäßen Ausscheidung weißer Substanzen; zuerst beim Octyljodid, bald danach auch beim Butyl- und Äthyljodid. Die Aufarbeitung des Inhaltes der einzelnen Gefäße erfolgte nach 2-monatigem Schütteln. Durch kräftiges Umschwenken mit der Hand unmittelbar vor der Verarbeitung wurde zunächst die ausgeschiedene Substanz gleichmäßig im Benzol verteilt. Dann wurde eine bestimmte Menge der Flüssigkeit mit zehntelnormaler Salzsäure titriert und daraus die Gesamtausbeute an Alkyl-magnesiumhalogenid bestimmt. Schließlich wurde von dem nicht umgesetzten Magnesium abdekantiert und durch ein Glasfilter abfiltriert. Das Filtrat erwies sich in allen Fällen als frei von Magnesium; im Niederschlag ließ sich durch Titration das Verhältnis Gesamt-Halogen zu organisch gebundenem Magnesium ermitteln. Aus diesen beiden Daten:

$$\frac{\text{organ. gebund. Magnesium}}{\text{Halogen}}$$

konnte leicht errechnet werden, ob und wieviel reines Magnesiumhalogenid vorhanden war, d. h., in welchem Maße sich die Nebenreaktion $2R.Hal + Mg = R.R + MgHal_2$ abgespielt hatte.

Methyljodid: Umsetzung war überhaupt nicht erfolgt.

Äthyljodid: 5.5 ccm Flüssigkeit verbrauchten zur Neutralisation 4.1 ccm n_{10} -HCl; vorhanden waren also insgesamt 0.0112 Äquival. Äthyl-magnesiumjodid; also sind 11.2% des ursprünglich vorhandenen Äthyljodids zu Äthyl-magnesiumjodid umgesetzt.

Gleiche Mengen des Niederschlags verbrauchten bei der Halogen-Titration 5.3 ccm n_{10} -AgNO₃, bei der Magnesium-Titration 2.7 ccm n_{10} -HCl. Berücksichtigt man, daß 2.7 Äquival. titriertes Magnesium eo ipso 2.7 Äquival. Jod gebunden halten (C₂H₅.MgJ), so bleiben also noch 5.3 — 2.7 = 2.6 Äquival. Jod im Niederschlag übrig, die nicht an titrierbares Magnesium gebunden, sondern als Magnesiumjodid vorliegen müssen.

⁴⁾ Beschrieben in „Houben-Weyl, Die Methoden d. organ. Chemie“, 2. Aufl., Bd. IV, S. 960.

Neben dem 0.0112 Mol. Äthyl-magnesiumjodid sind also 0.0054 Mol. Magnesiumjodid vorhanden; 11.2% C_2H_5J haben sich zu Äthyl-magnesiumjodid, 10.8% zu Magnesiumjodid und Butan umgesetzt, 78% sind unverändert geblieben.

Propyljodid: Etwa 1% zu Propyl-magnesiumjodid, 4% zu Magnesiumjodid umgesetzt.

n-Butyljodid: 96% zu Butyl-magnesiumjodid, 4% zu Magnesiumjodid umgesetzt.

n-Heptyljodid: 3% zu Heptyl-magnesiumjodid, 3% zu Magnesiumjodid umgesetzt.

n-Octyljodid: 96% zu Octyl-magnesiumjodid, 4% zu Magnesiumjodid umgesetzt.

2. Alkylbromide und -chloride.

Äthylbromid: etwa 2% zu Äthyl-magnesiumbromid, 5% zu Magnesiumbromid umgesetzt.

n-Butylbromid: 38% zu Butyl-magnesiumbromid, *n*-Butylchlorid: 55% zu Butyl-magnesiumchlorid umgesetzt.

Die unter Butylbromid und -chlorid angeführten Daten sind nicht völlig verlässlich; denn in beiden Fällen, im Gegensatz zu allen vorhergehenden, war der gebildete Niederschlag nicht weiß, sondern dunkelgrau, was wahrscheinlich auf fein verteilten Magnesiumstaub zurückzuführen ist. Dieser kann natürlich die Werte bei der Salzsäure-Titration etwas gefälscht haben. Daß der Niederschlag nicht etwa nur aus Magnesiumschlamm und Magnesiumhalogenid bestand, sondern auch Butyl-magnesiumhalogenid enthielt, ließ sich durch Überführung mit Fluorenol zu Butyl-fluorenol (s. unten) beweisen.

Um sicherzustellen, daß die dargestellten Substanzen wirklich die Natur von Organo-magnesiumverbindungen haben, untersuchte ich ihr Verhalten gegen Ketone und Ester. Fügt man zu einer solchen, in der beschriebenen Weise dargestellten „Aufschlammung“ einen Ester, so findet unter starker Wärme-Entwicklung Auflösung statt; bei der Hydrolyse und Aufarbeitung werden tatsächlich die betreffenden Carbinole, z. B. aus Äthyl-magnesiumjodid und Benzoesäure-ester Diäthyl-phenyl-carbinol, erhalten. Noch zweckmäßiger fand ich die Identifizierung mit Hilfe von Fluorenol. Die entstehenden Fluorenole besitzen nämlich ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen, was ihre Identifizierung natürlich besonders leicht macht. Aus dem in Benzol hergestellten Äthyl-magnesiumjodid wurde Äthyl-fluorenol (Schmp. 102°) gewonnen.

1.472 mg Subst.: 14.020 mg CO_2 , 2.63 mg H_2O .

$(C_6H_4)_2C(OH).C_2H_5$. Ber. C 85.71, H 6.58. Gef. C 85.71, H 6.67.

Aus Butyl-magnesiumjodid wurde Butyl-fluorenol (Schmp. 129°) gewonnen.

4.566 mg Subst.: 14.400 mg CO_2 , 3.17 mg H_2O .

$(C_6H_4)_2C(OH).C_4H_9$. Ber. C 85.71, H 7.56. Gef. C 86.01, H 7.77.

Die aus Butylbromid und -chlorid hergestellten Reaktionsgemische lieferten neben Butyl-fluorenol (Schmp. und Misch-Schmp. 129°) ziemlich viel Fluorenol; das Fluorenol wurde also in diesem Fall zum Teil einfach reduziert. Ähnliche Reduktionsvorgänge machten sich bei dem Umsatz des Octyl-magnesiumjodides bemerkbar. Es wurde dabei neben Fluorenol auch Fluoren (Schmp. 114°) gebildet.

4.872 mg Subst.: 16.680 mg CO_2 , 2.71 mg H_2O .

$(C_6H_4)_2CH_2$. Ber. C 93.97, H 6.03. Gef. C 93.37, H 6.22.

II. Umsetzung von Kohlenwasserstoffhalogeniden mit Magnesium in Benzol bei gleichzeitiger Anwesenheit von Estern oder Ketonen.

Die Versuche wurden in gewöhnlichen Rundkolben mit aufgesetzten Rückflußkühlern vorgenommen. Es wurden stets zehntelmolare Mengen von Halogenid und Ester (oder Keton), 5 g Magnesiumspäne und 100 ccm Benzol verwendet. Zugabe eines Körnchens Jod leitete die Reaktionen ein. Der rasche Verlauf der Umsetzungen in den meisten Fällen ließ die Verwendung von Stickstoff entbehrlich erscheinen.

a) Reaktionslos blieben von allen untersuchten nur folgende 4 Gemische: Jodmethyl, Mg, Fluorenon in Benzol; Brom-benzol, Mg, Äthylbenzoat in Benzol; Propylchlorid, Mg, Äthylbutyrat in Benzol; Butylchlorid, Mg, Äthylbenzoat in Benzol.

b) Reaktionsfreudig zeigten sich die im folgenden aufgeführten, untersuchten 9 Gemische. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte gestaltete sich oft etwas schwierig, denn die Produkte waren in den meisten Fällen nicht einheitlich. Vermutlich ist zum Teil die relativ hohe Temperatur (Sdp. des Benzols 80°) daran schuld, auf die sich die Reaktionsgemische von selbst erhitzten.

Komponenten	Reaktionsweise	Isolierte Produkte
Jodmethyl, Mg, Benzoesäure-äthylester in Benzol	reagieren lebhaft	2 g Acetophenon 5 g Dimethyl-phenyl-carbinol
Jodäthyl, Mg, Benzoesäure-äthylester in Benzol	„ lebhaft	12 g Diäthyl-phenyl-carbinol
Jodäthyl, Mg, Propionsäure-äthylester in Benzol	„ lebhaft	5 g Diäthylketon
Jodäthyl, Mg, Benzophenon in Benzol	„ mäßig	Benzpinakon
Jodäthyl, Mg, Fluorenon in Benzol	„ langsam	9 g $(C_6H_5)_2C : C_2H_5$
Bromäthyl, Mg, Benzoesäure-benzylester in Benzol	reagieren nur beim Kochen	8 g Benzylbromid 5 g Benzoesäure-äthylester
Jodpropyl, Mg, Buttersäure-äthylester in Benzol	reagieren sehr heftig	6 g Dipropylketon
Brombutyl, Mg, Valeriansäure-äthylester in Benzol	reagieren sehr heftig	—
Jod-benzol, Mg, Benzoesäure-äthylester in Benzol	reagieren lebhaft	Diphenyl, hauptsächlich Triphenyl-methan.

Ganz abnorm ist der Verlauf der Reaktion zwischen Bromäthyl, Magnesium und Benzoesäure-benzylester. Die naheliegende Vermutung, daß sich diese „Umesterung“ (siehe obige Tabelle) einfach zwischen dem Halogenid und dem Ester direkt abspielt, ohne daß das Magnesium etwas damit zu tun hätte, bestätigte sich nicht. Bei einem Versuch ohne Magnesium fand nämlich nicht die geringste Bildung von Benzylbromid statt.