

PETER MARKOV, CHRISTO IVANOFF und MARIN ARNAUDOV

**Reaktion von CH-aciden Verbindungen mit Magnesium  
in flüssigem Ammoniak.**

**IR-spektroskopische Daten für Kationotropie des  
Magnesiumacetessigesters in Lösung**

Aus der Chemischen Fakultät der Universität Sofia, Bulgarien

(Eingegangen am 12. März 1964)

Durch Einwirkung der entsprechenden CH-aciden Verbindungen auf Magnesium in flüssigem Ammoniak wurden die Magnesiumderivate des Acetophenons, *p*-Methyl-acetophenons, Dibenzoylmethans, Acetessigesters, Malonesters und Benzylcyanids gewonnen und auf ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber Benzoylchlorid untersucht. — Das IR-Spektrum des in Nujol suspendierten Magnesiumsalzes des Acetessigesters unterscheidet sich vom Spektrum der Chloroformlösung. Die Unterschiede werden mit Kationotropie in der Lösung erklärt.

Aromatische Ketone werden mit Magnesium oder Zink in flüssigem Ammoniak zu Pinakolen reduziert<sup>1)</sup>. Da die  $\alpha$ -Wasserstoffatome enthaltenden Ketone unter der Einwirkung stark basischer Lösungsmittel erheblich ionisiert werden können<sup>2)</sup>, war zu erwarten, daß ihre Umsetzung mit Magnesium in flüssigem Ammoniak wie die Reaktion zwischen Säure und Metall verlaufen werde. In der Tat zeigte schon der erste mit Acetophenon und Magnesium ausgeführte Versuch, daß das Salz  $(C_6H_5COCH_2)_2Mg$  quantitativ anfällt.

Daß dabei zunächst Magnesiumamid entsteht und dieses mit dem Keton reagiert, ist wenig wahrscheinlich, denn nach sechsstündigem Rühren in flüssigem Ammoniak im Blindversuch wurde das Magnesium quantitativ zurückerhalten.

Auch aus *p*-Methyl-acetophenon, Dibenzoylmethan, Acetessigester, Malonester und Benzylcyanid konnten wir die entsprechenden Magnesiumsalze analog darstellen (Tab. 1). Mit Malon- und Acetessigester verläuft die Reaktion besonders glatt, offensichtlich infolge deren höherer Acidität.

Die Salze der Carbonylverbindungen sind farblos und fast unlöslich in Ammoniak, während das Salz des Benzylcyanids hellgelb ist, sich leicht in flüssigem Ammoniak, aber schwer in Äther löst. Die Salze des Acetessigesters, Dibenzoylmethans und Benzylcyanids sind unter normalen Bedingungen stabil, die des Acetophenons und *p*-Methyl-acetophenons hydrolysieren leicht an der Luft; besonders das Malonester-salz ist gegen Feuchtigkeit außerordentlich empfindlich. Wie aus Tab. 1 ersichtlich, entspricht der Magnesiumgehalt aller unter normalen Bedingungen stabilen Salze (Ausnahme: Benzylcyanid) der Formel  $R_2Mg$ .

<sup>1)</sup> CHR. IVANOFF und P. MARKOV, C. R. Acad. bulg. Sci. **15**, 49 [1962], C. A. **58**, 4450<sup>a</sup> [1963].

<sup>2)</sup> K. SHIMO, S. WAKAMATSU und T. INOVE, J. org. Chemistry **26**, 4868 [1961].

Tab. I. Übersicht der dargestellten Magnesiumsalze und deren Benzoylierungsprodukte

Formel Schmp. <sup>a)</sup>	Analyse <sup>b)</sup>		Benzoylierungsprodukte
	Ber. Mg	Gef. Mg	
I (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Mg Zers.	9.28	10.2	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO) <sub>3</sub> CH
II [( <i>p</i> )H <sub>3</sub> C—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Mg		c)	( <i>p</i> )H <sub>3</sub> C—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO—CH(COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
III [(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> Mg 137—139°	5.17	5.13	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO) <sub>3</sub> CH
IV (CH <sub>3</sub> CO—CH—CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Mg 240—241°	8.62	8.60	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO—CH(COCH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
V [CH(CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Mg (?)		c)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO—CH(CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
VI (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CCN)Mg Zers.	17.44	17.12	d)

a) Unkorrigiert, mit dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt.

b) Komplexometrisch (nach Veraschung der Salze) mittels Äthylendiamintetraessigsäure bestimmt.

c) Wegen der leichten Zeretzlichkeit nicht analysiert.

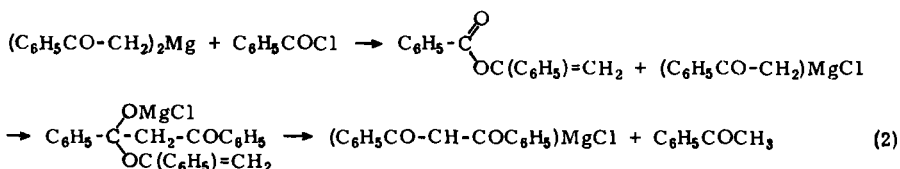
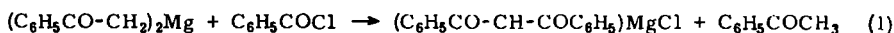
d) Nach Ersetzen des Ammoniaks durch absol. Äther wurde das Salz mit Äthyljodid in  $\alpha$ -Phenyl-butyronitril umgewandelt. Das analysierte Salz VI scheint von dem in Äther aufbewahrten Salz verschieden zu sein.

Zur Feststellung der Reaktionsfähigkeit der erhaltenen Magnesiumderivate (von denen bisher nur das des Acetessigesters beschrieben ist<sup>3)</sup>) haben wir sie mit Benzoylchlorid umgesetzt. In allen Fällen erfolgte Benzoylierung. Da die Isolierung eines Benzoylderivats des Benzylcyanids nicht gelang, haben wir hier alkyliert. In absol. Äther reagiert das Salz energisch mit Äthyljodid und ergibt  $\alpha$ -Phenyl-butyronitril mit verhältnismäßig guter Ausbeute.

In Äther geben die Magnesiumsalze des Acetessigesters und Malonesters mit Benzoylchlorid die entsprechenden *C*-Benzoyl-Derivate. Das Salz des Dibenzoylmethans liefert Tribenzoylmethan, die Salze des Acetophenons und *p*-Methyl-acetophenons bilden die Enolbenzoesäureester und die Triketone Tribenzoylmethan bzw. Dibenzoyl-*p*-toluoyl-methan. Wie die mit dem Acetophenonsalz ausgeführten Versuche zeigten, hängt das Mengenverhältnis der beiden Reaktionsprodukte vom Reaktionsmedium ab. In absol. Äther entsteht hauptsächlich Tribenzoylmethan, in absol. Benzol Acetophenon-enolbenzoat, wobei sich in beiden Fällen freies Acetophenon mitbildet.

Zur vollständigen Klärung dieser Befunde sind weitere Untersuchungen notwendig. Es besteht jedoch kein Zweifel, daß der Bildung von Tribenzoylmethan die von Dibenzoylmethan vorausgeht, dessen Magnesium- oder Chlormagnesiumderivat mit Benzoylchlorid das Tribenzoylmethan liefert. Das Dibenzoylmethan könnte sich aus dem Magnesiumsalz des Acetophenons direkt (1) oder über das Benzoat der Enolform des Acetophenons (2) bilden.

<sup>3)</sup> M. CONRAD, Liebigs Ann. Chem. **188**, 272 [1877].



Das Schema (2) gleicht der heutigen Darstellung des von L. CLAISEN und E. HAASE<sup>4)</sup> vorgeschlagenen Mechanismus für die Bildung von Tribenzoylmethan bei der Einwirkung des Natriumsalzes des Acetophenons auf dessen Enolbenzoat. Da Dibenzoylmethan eine viel stärkere Säure als Acetophenon ist, wird es nach seiner Entstehung sogleich durch noch vorhandenes Acetophenon-magnesium metalliert, was die Bildung von freiem Acetophenon erklärt; diese Zwischenreaktion ist in den summarisch aufgestellten Schemata (1) und (2) nicht im einzelnen dargestellt.

Unlängst haben H. NORMANT und B. ANGELO<sup>5)</sup> Benzylcyanid mit Naphthalin-natrium in Tetrahydrofuran, wie mit Naphthalinmagnesium in flüssigem Ammoniak metalliert<sup>6)</sup>. Im Vergleich dazu verläuft die direkte Metallierung mit Magnesium in flüssigem Ammoniak zwar langsamer, doch der wesentliche Vorteil ist, daß kein Naphthalin entfernt werden muß, wenn man von dieser Metallierung zur Gewinnung von Alkyl- oder sonstigen Derivaten des Benzylcyanids Gebrauch machen will.

Der nach der beschriebenen Reaktion erhaltene Magnesiumacetessigester ist in Benzol und Chloroform löslich, geht beim Stehenlassen aber, wie von W. WISLICENUS und W. STOEBER<sup>7)</sup> festgestellt, in eine unlösliche Modifikation über.

Die IR-Spektren der beiden Modifikationen, in Nujol suspendiert, stimmen im Bereich von 700 bis 3000/cm völlig überein. Das Spektrum der Chloroformlösung des löslichen Magnesiumacetessigesters weicht jedoch wesentlich davon ab (Abbild. 1 und 2). Da eine derartige Erscheinung bei Metallchelaten nicht beschrieben ist, untersuchten wir sie eingehender.

Die charakteristischen IR-Frequenzen (mit einer Genauigkeit von  $\pm 1/\text{cm}$  bestimmt) im Spektralbereich 1250–1800/cm sind in Tab. 2 angegeben.

Im Spektrum des festen Salzes in Nujol (Abbild. 1) sind die Banden bei 970 und 1279/cm aufgespalten. In Chloroformlösung ist die Bande mit verhältnismäßig niedriger Intensität bei 1589/cm verschwunden, doch treten bei 1655/cm eine Inflexion und bei 1718 und 1742/cm zwei deutliche Banden mittlerer Intensität auf.

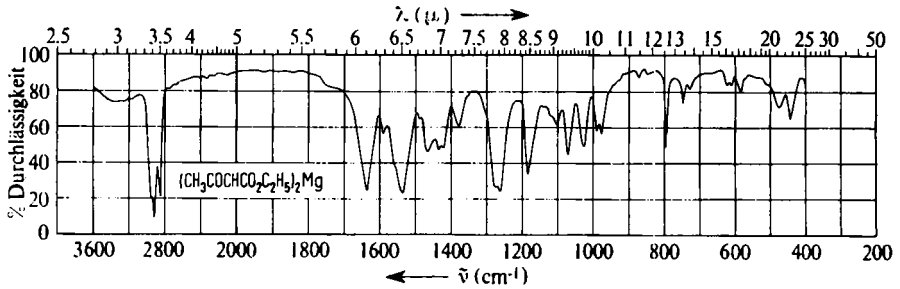
Diese Unterschiede in den Spektren finden eine Erklärung, wenn man einerseits die IR-Spektren der strukturellen Analoga — Kupferacetessigester und Magnesium-acetylacetonat —, andererseits die des Acetessigesters (Abbild. 2) und seines Dimethyl-derivats in Betracht zieht.

<sup>4)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 3677 [1903].

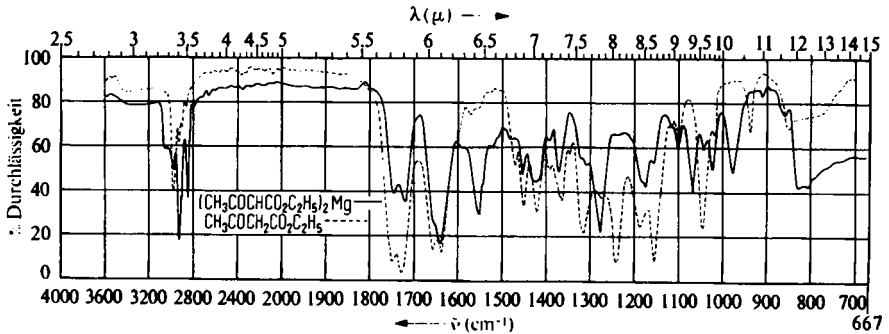
<sup>5)</sup> Bull. Soc. chim. France 1960, 356.

<sup>6)</sup> CHR. IVANOFF und P. MARKOV, Naturwissenschaften 50, 688 [1963].

<sup>7)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 545 [1902].



Abbild. 1. IR-Spektrum des festen Magnesiumacetessigesters, suspendiert in Nujol (KBr-Fenster)



Abbild. 2. IR-Spektren von — Magnesiumacetessigesters ( $\text{CHCl}_3$ , gesätt.) und - - - Acetessigesters ( $\text{CCl}_4$ )

Tab. 2. Charakteristische Frequenzen der IR-Spektren von festem und gelöstem Magnesiumacetessigesters

fest (in Nujol) ( $\text{cm}^{-1}$ )	Chloroform- lösung ( $\text{cm}^{-1}$ )
1279	1279
1535	1555
1589	—
1635	1640
—	1655
—	1718
—	1742

Das IR-Spektrum des Kupfersalzes von Acetessigesters ist von D. N. SCHIGORIN<sup>8)</sup> sowie von L. J. BELLAMY und R. F. BRANCH<sup>9)</sup> untersucht worden. Es wird nicht auf Unterschiede zwischen den Spektren des festen und des gelösten Salzes hingewiesen. Nach BELLAMY und BRANCH sind für die verdünnten Chloroformlösungen des Kupfersalzes die Frequenzen 1282 ( $\text{C}-\text{O}$ ) und 1570/ $\text{cm}$  ( $\text{C}=\text{O}$ , beeinflusst durch die Chelatbildung) charakteristisch.

<sup>8)</sup> J. physic. Chem. (russ.) 27, 554 [1953].

<sup>9)</sup> J. chem. Soc. [London] 1954, 4491.

Die ausführlichen IR-spektroskopischen Untersuchungen an Magnesiumacetylacetonat in festem Zustand<sup>10, 11</sup>) sowie in Chloroformlösung<sup>8</sup>) haben ebenfalls gezeigt, daß das Spektrum beim Übergang zur Lösung keine Veränderungen erfährt. Das Salz zeigt charakteristische Frequenzen bei 1608 und 1520<sup>10</sup>) sowie 1629 und 1534/cm<sup>11</sup>). Die Frequenzen um 1600/cm in den IR-Spektren der Metallderivate des Acetylacetons führen J. LECOMTE<sup>12</sup>) und R. MECKE und E. FUNCK<sup>13</sup>) auf die Valenzschwingungen der von der Chelatbildung beeinflussten Carbonylgruppe, die Frequenzen um 1550/cm auf die am Chelatbildungszyklus beteiligte C=C-Doppelbindung zurück. Auf Grund theoretischer Betrachtungen bringen K. NAKAMOTO und A. E. MARTELL<sup>14</sup>) jedoch die Frequenzen um 1600/cm mit den asymmetrischen Schwingungen der C=C-Doppelbindung und die um 1550/cm mit den symmetrischen Schwingungen der Carbonylgruppe in Zusammenhang.

Im Spektrum des nichtenolisierbaren  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-acetessigesters fanden R. RASMUSSEN und R. BRATTAIN<sup>15</sup>) folgende C=O-Frequenzen: 1718 (Ketogruppe) und 1742/cm (Ester-C=O). Die Enolformen der  $\beta$ -Ketoester sind durch Banden bei 1650 (konjugiertes C=O) und 1630/cm (konjugiertes C=C) gekennzeichnet<sup>16</sup>).

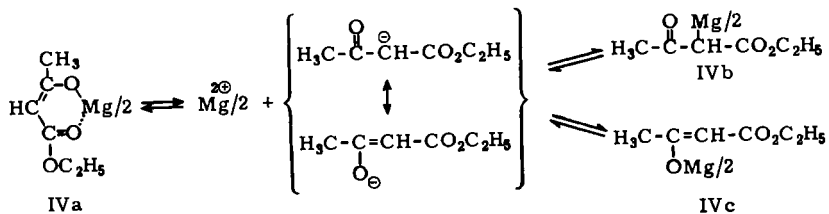
In Übereinstimmung mit den angegebenen Spektraldaten bestätigt das IR-Spektrum des in Nujol suspendierten Magnesiumacetessigesters die Struktur IVa.

Die Bande bei 1635/cm ist offensichtlich auf die durch die Chelatbildung beeinflusste Carbonylgruppe, die bei 1535/cm auf die Schwingung der C=C-Doppelbindung, die bei 1279/cm auf diejenige der C—O-Bindung zurückzuführen.

Die Absorptionsmaxima bei 1718 und 1742 sowie die Inflexion bei 1655/cm im Spektrum der Chloroformlösung sind ein Hinweis auf die Anwesenheit von Strukturen mit normaler Keto- und Ester-C=O-Gruppe, sowie einer konjugierten Carbonylgruppe.

Da sich das IR-Spektrum des Acetessigesters (Abbild. 2) wesentlich von dem des Magnesiumacetessigesters (in Chloroformlösung) unterscheidet, kann das Auftreten von Banden bei 1718 und 1742/cm nicht an der Anwesenheit von Acetessigestern in der Lösung liegen.

Eine befriedigende Erklärung für die unterschiedlichen Spektren des festen und des gelösten Magnesiumacetessigesters sehen wir in der Annahme, daß beim Lösen des Komplexes eine Dissoziation erfolgt, die zur Kationotropie führt:



10) R. WEST und R. RILEY, J. inorg. nuclear Chem. 5, 295 [1958].

11) K. E. LAWSON, Spectrochim. Acta [London] 17, 248 [1961].

12) Discuss. Faraday Soc. 9, 125 [1950].

13) Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 1124 [1956].

14) J. chem. Physics 32, 588 [1960].

15) J. Amer. chem. Soc. 71, 1075 [1949].

16) L. J. BELLAMY, Infrarotspektren der Moleküle (russ. Aufl.), S. 221, Izdatelstvo Inostrannoj Literatury, Moskau 1957.

Die IR-Banden bei 1555 und 1640/cm in Chloroform weisen darauf hin, daß darin auch undissoziierte Moleküle des Chelatkomplexes (IVa) enthalten sind. Die Banden bei 1718 und 1742/cm sind auf das Carbeniat IVb und die Inflexion bei 1655/cm auf das Enolat IVc zurückzuführen. Die der C=C-Bindung im Enolat (1630/cm) entsprechende Bande dürfte mit der Bande der durch die Chelatbildung beeinflussten Carbonylgruppe (1640/cm) in den undissoziierten Molekülen des Komplexes IVa zusammenfallen.

Die Möglichkeit einer Dissoziation des Magnesiumacetessigesters beim Lösen hängt offenbar mit der Stabilität seines Chelattrings zusammen, die geringer sein müßte als bei seinen nächsten Analoga – Kupferacetessigesters und Magnesiumacetylacetonat. Deren Stabilitätskonstanten sind nicht bekannt. Eine gewisse Vorstellung von der Stabilität dieser Verbindungen gewinnt man durch Gegenüberstellung der Ergebnisse einiger spektroskopischer Untersuchungen.

BELLAMY und BRANCH<sup>9)</sup> fanden eine lineare Abhängigkeit zwischen den relativen Stabilitätskonstanten und dem Grad der Beeinflussung der IR-Carbonylfrequenz der Metallkomplexe des Salicylaldehyds durch die Chelatbildung. Die relative Stabilitätskonstante des Kupfers ist etwa doppelt so groß wie die des Magnesiumkomplexes. Dementsprechend wird die Carbonylfrequenz beim Magnesiumkomplex viel weniger beeinflusst. Eine lineare Abhängigkeit ist auch zwischen dem Ionisationspotential des beteiligten Metalls und der Carbonylfrequenz bei den Acetylacetonaten zwei- und dreiwertiger Metalle<sup>10)</sup> festgestellt worden. Auf Grund der theoretisch berechneten Kraftkonstanten und Bindungslängen im Chelatring der Acetylacetonate mancher zweiwertiger Metalle gelangten NAKAMOTO und Mitarbb.<sup>17)</sup> zu Schlüssen, die sich mit den experimentellen Angaben vollkommen decken.

Wie aus Tab. 3 ersichtlich, ist die Ester-CO-Frequenz beim Magnesiumacetessigesterschwächer beeinflusst als die beim Kupferkomplex des Acetessigesters. Eine ähnliche Abhängigkeit besteht auch beim Acetylaceton.

In Anbetracht all dieser Tatsachen kann angenommen werden, daß die Kupferderivate des Acetessigesters und Acetylacetons stabiler als ihre Magnesiumderivate sind.

Tab. 3. Vergleich der durch Chelatbildung beeinflussten IR-Carbonylfrequenzen in den Kupfer- und Magnesiumsalzen des Acetessigesters und Acetylacetons

Carbonylgruppe in	Frequenz (cm <sup>-1</sup> )	Differenz <sup>a)</sup> (cm <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (Ester-CO)	1745 <sup>b)</sup>	
(CH <sub>3</sub> COCHCO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cu (Ester-CO)	1570 <sup>9)</sup>	175
(CH <sub>3</sub> COCHCO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Mg (Ester-CO)	1640 <sup>b)</sup>	105
CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	1727 <sup>13)</sup>	
(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu	1572 <sup>10)</sup>	155
(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Mg	1608 <sup>10)</sup>	119

a) Zwischen den CO-Frequenzen des Acetessigesters bzw. Acetylacetons und denen ihrer Salze.

b) Nach unseren Daten.

17) K. NAKAMOTO, P. J. MCCARTHY und A. E. MARTELL, J. Amer. chem. Soc. 83, 1272 [1961].

Nach S. BASU und K. K. CHATTERJEE<sup>18)</sup> ist die Elektronendichte im Chelatring des Kupferacetylacetonats in hohem Maße ausgeglichen, dagegen beim Kupfersalz des Acetessigesters nicht. COLLMAN und Mitarbb.<sup>19)</sup> haben festgestellt, daß die Metallderivate des Acetylaceton Friedel-Crafts-Reaktion eingehen. Der quasiaromatische Charakter des Chelatrings der Metallderivate des Acetylaceton ist folglich die Ursache ihrer höheren Stabilität im Vergleich zu den entsprechenden Derivaten des Acetessigesters.

Auf Grund der obigen Tatsachen ließe sich folgende Stabilitätsreihe aufstellen:



Dies bedeutet, daß die Möglichkeit der Dissoziation des Magnesiumacetessigesters größer als die seiner nächsten Strukturanaloga ist. Beim Zusammentreffen mit dem mesomeren Anion, das sich bei der Dissoziation bilden würde, kann das Magnesiumkation sowohl das Enolat als auch das Carbeniat bilden. Berücksichtigt man, daß die Sauerstoff-Magnesium-Bindung stärker polar als die Kohlenstoff-Magnesium-Bindung ist, so muß erwartet werden, daß das Gleichgewicht zum Carbeniat verschoben ist.

Ein Beweis für die Umkehrbarkeit der Veränderungen, die in der Lösung des Magnesiumacetessigesters vor sich gehen, ist die Tatsache, daß das IR-Spektrum des nach Abdampfen (bei Raumtemperatur) des Lösungsmittels auskristallisierten Salzes mit dem des Salzes vor dem Lösen identisch ist.

Das IR-Spektrum des in Tetrachlormethan gelösten Magnesiumacetessigesters ist mit dessen Spektrum in Chloroform identisch. Die zu beobachtende allgemeine Intensitätssenkung der Banden ist auf die bedeutend schwerere Löslichkeit des Salzes in diesem Lösungsmittel zurückzuführen.

Abschließend kann gesagt werden (ohne daß die hier behandelte Frage durch die vorliegenden Untersuchungen vollständig gelöst ist), daß die beobachteten Spektralbesonderheiten des festen und des gelösten Magnesiumsalzes des Acetessigesters die von W. HÜCKEL<sup>20)</sup> besonders klar formulierte Hypothese von dem Vorliegen von Tautomerie in den Lösungen mancher Metallderivate des Acetessigesters experimentell bestätigt haben.

Für die Hilfe, die uns Herr B. IORDANOV bei der Interpretation der IR-Spektren geleistet hat, sind wir ihm zu besonderem Dank verpflichtet.

<sup>18)</sup> Naturwissenschaften 42, 413 [1955].

<sup>19)</sup> J. P. COLLMAN, R. L. MARCHALL, W. L. YOUNG und C. T. SEARS, JR., J. org. Chemistry 28, 1449 [1963].

<sup>20)</sup> W. HÜCKEL, Theoret. Grundlagen d. org. Chemie, II. Aufl., Bd. I, S. 188, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1934.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

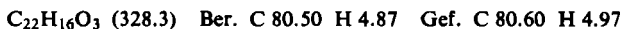
*Allgemeine Arbeitsweise:* Die Reaktion wird in einem 500-ccm-Dreihalskolben, versehen mit wirksamem Rührer, einem Ableitrohr für Ammoniakdämpfe und Tropftrichter, durchgeführt. Dem in etwa 300 ccm flüssigem Ammoniak gelösten Magnesiumpulver (1 Äquiv.) wird aus dem Tropftrichter die CH-acide Verbindung (2 Äquiv., im Volumenverhältnis 1 : 1 in absol. Äther gelöst) zugesetzt. Die Reaktion beginnt nach 5 bis 50 Min. sichtbar zu werden, wobei man bei den Ketonen Trübung, Gelbwerden und schwaches Aufkochen des Reaktionsgemisches beobachtet. Nach Abschluß der Reaktion wird das Ammoniak im Äthylalkoholbad abgedampft. Zurück bleibt das Magnesiumsalz, das fast keine Mg-Teilchen enthält. Sofern das Salz stabil ist, wird es mit Äther gewaschen und nach Zentrifugieren benzoyliert. Um den vollständigen Ablauf der Reaktion zu sichern, wurde in manchen Fällen (Acetophenon und *p*-Methyl-acetophenon) mit überschüss. CH-acider Verbindung gearbeitet.

Die Proben zur Analyse wurden mit Magnesium-Spänen dargestellt, um mechanische Verunreinigungen durch Magnesiumpulver zu umgehen.

Das Benzoylieren erfolgt, indem man das Magnesiumsalz (1 Äquiv.) in absol. Benzol oder Äther suspendiert, das Gemisch bis zum Sieden erhitzt und dann Benzoylchlorid (2 Äquiv., 1 : 1 (v/v) mit absol. Benzol verdünnt) zusetzt. Man läßt energisch aufkochen und erhitzt 4—5 Stdn. unter Rückfluß. Es wird sodann gekühlt, mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Das Isolieren des Reaktionsprodukts geschieht in der üblichen Weise.

*Magnesiumsalz des Acetophenons (I):* 24 g (0.20 Mol) *Acetophenon*, in absol. Äther gelöst, werden zu 1.2 g (0.05 g-Atom) *Magnesium*-Pulver in 300 ccm flüssigem Ammoniak gegeben. Das Magnesium reagiert praktisch quantitativ innerhalb von 4 Stdn. Beim Abdampfen des Ammoniaks wird ständig absol. Äther nachgegeben, so daß das Volumen konstant bleibt. Nach Dekantieren eines Teiles des Äthers wird das kristalline Salz mehrfach mit absol. Äther gewaschen und zentrifugiert. Nichtumgesetztes Acetophenon 13 g, Salzausb. fast quantitativ (bez. auf Mg).

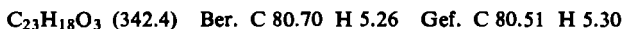
Das in 250 ccm absol. Äther suspendierte Salz wird in Äther mit 14 g (0.10 Mol) *Benzoylchlorid* umgesetzt, das Reaktionsgemisch filtriert und der Rückstand (9 g) mit halbkonz. Salzsäure erhitzt. Der unlösliche Rest wird abfiltriert. Ausb. 4.3 g farblose Kristalle, Schmp. 238—239° (aus Aceton). Misch-Schmp. mit *Tribenzoylmethan* nach L. CLAISEN<sup>21)</sup> ohne Depression.



Aus dem äther. Filtrat wurden 8.8 g Öl isoliert, das 2 Fraktionen ergab: 6.2 g mit Sdp.<sub>3</sub> 55—58° und 2.4 g mit Sdp.<sub>1.8</sub> 148—150°. Die niedrigsiedende Fraktion enthält Benzoylchlorid, das sich mit gesätt. Natriumcarbonatlösung entfernen läßt. Der Rest (3.8 g) ist Acetophenon, identifiziert als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon. Die hochsiedende Fraktion ist *Acetophenonenolbenzoat*, identifiziert durch Zersetzen mit 10-proz., äthanol. Kalilauge zu Benzoesäure und Acetophenon.

Beim Benzoylieren in Benzol ist die Ausb. an Tribenzoylmethan erheblich geringer.

Das *Magnesiumsalz des p-Methyl-acetophenons (II)* wird wie bei I gewonnen. Beim Benzoylieren erhält man 3.4 g *Dibenzoyl-p-toluoyl-methan* mit Schmp. 197—198°.



<sup>21)</sup> Liebigs Ann. Chem. 291, 93 [1896].



*Magnesiumsalz des Dibenzoylmethans (III)*: 6.72 g (30 mMol) *Dibenzoylmethan*, in 80 ccm absol. Äther gelöst, werden 0.36 g (15 mg-Atom) *Magnesium* in 300 ccm flüssigem Ammoniak zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird zunächst gelbgrün, dann dunkelbraun und schließlich orangerot. Dauer der Reaktion 90 Min. Beim Abdampfen des Ammoniaks verschwindet die Rotfärbung, und es verbleibt das farblose *Salz*.

Beim Aufarbeiten des Gemisches kristallisiert das benzoilierte Produkt nach Abdestillieren der Hälfte des Lösungsmittels (Äther) aus. Ausb. aus Aceton 3.7 g (58% d. Th.), Schmp. 238–239°. Misch-Schmp. mit authent. *Tribenzoylmethan* ohne Depression.

*Magnesiumsalz des Acetessigesters (IV)*: Man versetzt 6.5 g (50 mMol) *Acetessigester* mit 0.61 g (25 mg-Atom) *Magnesium* in 300 ccm flüssigem Ammoniak. Nach 90 Min. Reaktion Ausb. quantit. Auf 5.64 g (20 mMol) des *Salzes* läßt man 5.5 g (40 mMol) *Benzoylchlorid* einwirken. Nach 4stdg. Erhitzen wird das Reaktionsgemisch gekühlt und mit halbkonz. Salzsäure behandelt. Die Wasserschicht wird 2mal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Benzol-Äther-Auszüge werden mit Wasser gewaschen, getrocknet ( $\text{CaCl}_2$ ) und die Lösungsmittel abdestilliert. Als Rückstand verbleiben 3.5 g (38% d. Th.)  $\alpha$ -Benzoyl-acetessigsäure-äthylester, Sdp.<sub>4</sub> 132–137°;  $n_D^{20}$  1.5424. Der Ester wurde durch Zersetzen<sup>22)</sup> zu Aceton und Benzoesäure identifiziert.

*Magnesiumsalz des Malonesters (V)*: Zu 0.96 g (40 mg-Atom) *Magnesium* in 300 ccm flüssigem Ammoniak gibt man 12.8 g (80 mMol) *Malonester*. Die Reaktion läuft fast quantitativ innerhalb von 90 Min. ab. Nach Abdampfen des Ammoniaks werden 200 ccm absol. Benzol zugegeben und das *Salz* wird mit 11.2 g (80 mMol) *Benzoylchlorid* behandelt. Nach Aufarbeiten wie beim Benzoilieren von IV Ausb. 10.0 g (47% d. Th.); Sdp.<sub>5</sub> 169–170°,  $n_D^{20}$  1.5103.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$  (264.3) Ber. C 63.63 H 5.97 Gef. C 63.61 H 6.12

Bei 4stdg. Erhitzen mit 20-proz. Schwefelsäure zerfällt der Ester zu Acetophenon, das als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon nachgewiesen wurde.

*Magnesiumsalz des Benzylcyanids (VI)*: 1.2 g (50 mg-Atom) *Magnesium* in 350 ccm flüssigem Ammoniak werden mit 11.7 g (100 mMol) *Benzylcyanid*, ohne Verdünnung mit Äther, versetzt. Nach 10 Min. Rühren verfärbt sich das Reaktionsgemisch resedagrün. Die Reaktion dauert etwa 6 Stdn., wobei das Magnesium quantitativ reagiert. Endvolumen, infolge Verflüchtigung des Ammoniaks, 100 ccm. Man setzt 100 ccm absol. Äther hinzu, wobei ein gelblicher Niederschlag ausfällt. Nach 15 Min. Erhitzen im Wasserbad gibt man 15.7 g (100 mMol) *Äthyljodid*, mit 50 ccm absol. Äther verdünnt, zu und läßt noch 1 Stde. sieden. Nach Aufarbeiten werden 6.1 g (41.8% d. Th.)  $\alpha$ -Phenyl-butyronitril isoliert. Sdp.<sub>18</sub> 122–123°,  $n_D^{20}$  1.5122.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$  (145.2) Ber. N 9.65 Gef. N 9.56

*IR-Spektren*: Die Spektren sind mit dem Zeiss-Spektrophotometer UR-10 mit Natriumchlorid- und Lithiumchloridprismen aufgenommen. Für die Spektroskopie wurde der Magnesium-acetessigester folgendermaßen vorbehandelt: Man suspendierte ungefähr 3.0 g *Salz* in 100 ccm absol. Äther, rührte das Gemisch, ließ einige Min. stehen, zentrifugierte die feine Suspension und goß die klare Flüssigkeit über dem Niederschlag ab. Wiederholung der Operation noch 5–6 mal. Dann wurde der gewaschene Niederschlag im Vakuumexsikator 12 Stdn. über Calciumchlorid getrocknet.

<sup>22)</sup> J. BONÉ, Ann. Chimie 187, 1 [1877].