

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Über die reduzierende Wirkung der Metallalkyle, insbesondere der Aluminium- und Bor-alkyle

Von **Hans Meerwein, Gerhard Hinz, Hermann Majert¹⁾**
und **Heinz Sönke**

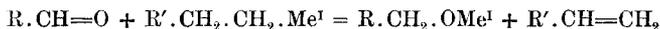
Mit 1 Figur

(Eingegangen am 12. Oktober 1936)

Es ist schon seit langem bekannt, daß bei der Einwirkung von Metallalkylen auf Aldehyde und Ketone neben der normalen kernsynthetischen Reaktion gelegentlich auch Reduktionen der Carbonylverbindungen zu den entsprechenden Alkoholen eintreten. Bei diesen Reduktionen zerfällt das Metallalkyl unter Abspaltung von Olefinen.

So haben bereits 1881 Garzarolli und Thurnlackh²⁾ gezeigt, daß Chloral und andere gechlorte Aldehyde durch Zinkäthyl unter Äthylenentwicklung recht glatt zu den entsprechenden gechlorten Alkoholen reduziert werden. Später haben sich Hess, Rheinboldt, Meisenheimer und viele andere mit der reduzierenden Wirkung der Metallalkyle beschäftigt³⁾.

Eine befriedigende Erklärung dieser nach dem allgemeinen Schema



ablaufenden Reaktion hat Meisenheimer⁴⁾ auf Grund eingehender Untersuchungen gegeben.

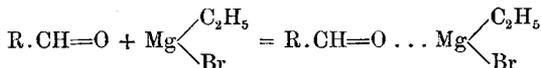
¹⁾ Diss. Marburg 1935.

²⁾ Ann. Chem. **210**, 64 (1681); **213**, 369 (1882). Blicke u. Powers, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3378, (1929).

³⁾ Noller, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 635 (1931). Blatt u. Stone, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 1495 (1932) und die dort angegebene Literatur.

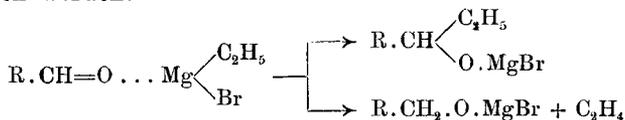
⁴⁾ Meisenheimer, Ann. Chem. **442**, 189 (1925); **446**, 76 (1926).

Danach entstehen bei der Einwirkung von Metallalkylen auf Carbonylverbindungen in allen Fällen zunächst Molekülverbindungen, in dem sich das Metallalkyl durch Nebenvalenz an das Sauerstoffatom der Carbonylverbindung addiert, z. B.:



In einzelnen Fällen, so beim Acetomesitylen¹⁾ und Michler'schen Keton²⁾ gelang es, derartige Molekülverbindungen zu isolieren³⁾. Sie liefern beim Zersetzen mit Wasser oder Säure die ursprünglichen Verbindungen zurück. Im allgemeinen unterliegen diese Molekülverbindungen einer sofortigen weiteren Umwandlung, die nun nach zwei Richtungen erfolgen kann.

Entweder wandert eine der Alkylgruppen an das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe unter Bildung von Alkoholaten sekundärer oder tertiärer Alkohole, oder aber es kann die Molekülverbindung unter Abspaltung von Olefin und Wanderung eines Wasserstoffatoms unter Reduktion der Carbonylgruppe zerfallen. Diese beiden verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten können durch das folgende allgemeine Schema wiedergegeben werden:



Unter Zugrundelegung dieser Auffassung muß der Ablauf der Reaktion in der einen oder anderen Richtung in ähnlicher Weise von der Natur des Metallalkyls abhängen, wie wir dies in der vorangehenden Abhandlung bei der Einwirkung der Metallalkoholate auf Aldehyde und Ketone gesehen haben. Man wird erwarten müssen, daß ebenso wie bei den Metallalkoholaten die Esterkondensation, so bei den Metallalkylen das Eintreten der normalen kernsynthetischen Reaktion mit zunehmendem polaren Charakter des Metallalkyls begünstigt wird. Bei den Metallalkylen schwach elektropositiver Metalle wird dagegen die reduzierende Wirkung überwiegen, soweit nicht die Alkyl-

¹⁾ Klages, Ber. **35**, 2635 (1902).

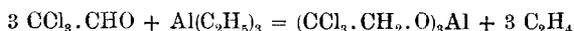
²⁾ Schmidlin u. Escher, Ber. **61**, 450 (1928).

³⁾ H. Blank, Diss. Bonn 1934.

gruppe so fest an das Metallatom gebunden ist, daß keine der beiden Reaktionen mehr eintritt¹⁾.

Um diese Schlußfolgerungen auf ihre Richtigkeit zu prüfen, und festzustellen, wie weit eine Parallele zwischen den Reduktionen der Carbonylverbindungen mit Metallalkylen und Metallakoholaten besteht, haben wir die Einwirkung verschiedener Metallalkyle, insbesondere der nach dieser Richtung hin noch nicht untersuchten Aluminium- und Boralkyle auf Aldehyde und Ketone untersucht.

Es zeigte sich, daß die beiden Verbindungen, insbesondere die Aluminiumalkyle ausgezeichnete reduzierende Wirkungen besitzen. So gelang es Chloral und Bromal mit Hilfe von Aluminiumtriäthyl (als Ätherat) mit einer Ausbeute von 88,5 bzw. 73,5% zu den entsprechenden Alkoholen: Trichlor- bzw. Tribromäthylalkohol zu reduzieren. Hierbei werden auf 1 Mol. des Aldehyds nur $\frac{1}{3}$ Mol. Aluminiumtriäthyl verbraucht; es werden also im Verlaufe der Reaktion alle drei Äthylgruppen als Äthylen abgespalten. Dem entspricht auch die erhaltene Äthylenmenge. Die Reaktion verläuft also nach der Gleichung



Auch die halogenierten Ketone: Mono- und Tri-chloraceton, sowie Tri-chloracetophenon lassen sich ohne Schwierigkeiten und mit recht befriedigenden Ausbeuten (70, 66 und 84%) mit Aluminiumtriäthyl reduzieren. Etwas schwieriger erfolgt die Reduktion des Benzils zu Benzoin (Ausbeute 40%).

Benzaldehyd, p-Chlorbenzaldehyd und Anisaldehyd werden nur in relativ geringem Umfange zu den entsprechenden Benzylalkoholen reduziert. Zur Hauptsache entstehen in diesen Fällen, als Produkte einer kernsynthetischen Reaktion, die Aryl-äthylcarbinole $\text{Ar} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

¹⁾ Der Einfluß der Natur der Alkylgruppe in den Metallalkylen ist bei der vorliegenden Betrachtung außer acht gelassen. Daß er für die reduzierende Wirkung der Metallalkyle von ähnlicher Bedeutung ist, wie die Natur der Alkohole in den Metallakoholaten, ist durch die Untersuchungen von Sabatier u. Mailhe, *Compt. rend.*, **141**, 298 (1905) und Blicke u. Powers, *Journ. Amer. chem. Soc.* **51**, 3378 (1929), gezeigt worden.

Beim Zimtaldehyd wurde überhaupt keine Reduktion beobachtet, es entsteht ausschließlich der sekundäre Alkohol. Das Verhältnis von Reduktion zu Kernsynthese bei diesen Versuchen ergibt sich aus der folgenden Tabelle.

Verbindung	Abgespaltene Äthylenmenge in Proz.	Ausbeute an Reduktionsprod. R. CH_2OH in Proz.	Ausbeute an sekund. Alkohol R. $\text{CHOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ in Proz.
Benzaldehyd . . .	19	12	60
p-Chlorbenzaldehyd .	21	25	51
Anisaldehyd . . .	4,3	5,1	47
Zimtaldehyd . . .	0	0	95

Die Trennung der entstehenden primären und sekundären Alkohole gelang leicht und quantitativ mit Hilfe von Chlorcalcium, mit dem nur die primären, nicht aber die sekundären Alkohole zu ätherunlöslichen Molekülverbindungen zusammen-treten.

Beim Vermischen der Aldehyde und Ketone mit dem Aluminiumtriäthyl treten in manchen Fällen intensive Färbungen auf, welche auf eine primäre Bildung von Molekülverbindungen hinweisen¹⁾. Die folgende Zusammenstellung gibt eine Übersicht über die beobachteten Farberscheinungen.

Verbindung	Farbe
Trichloraceton	farblos
Trichloracetophenon . .	farblos
Benzil	tief rotbraun
Benzaldehyd	gelbgrün
p-Chlorbenzaldehyd . .	gelbgrün
Anisaldehyd	gelbbraun
Zimtaldehyd	tiefbraun

Eine Isolierung dieser farbigen Vorverbindungen ist bisher nicht gelungen.

Das Bortriäthyl zeigt erwartungsgemäß eine wesentlich schwächere reduzierende Wirkung als das Aluminiumtriäthyl. Trichloraceton und Benzil, die durch Aluminiumtriäthyl

¹⁾ Vgl. die gefärbten Molekülverbindungen der Alkylmagnesiumbromide mit Amidobenzophenonen [Schmidlin u. Escher, Ber. 41, 450 (1908); H. Blank, Diss. Bonn 1934].

leicht reduziert werden, werden von Bortriäthyl auch bei längerem Erhitzen nicht angegriffen. Wohl aber lassen sich Chloral, Bromal, Benzaldehyd und p-Chlorbenzaldehyd ohne besondere Schwierigkeiten und mit recht guten Ausbeuten zu den entsprechenden Alkoholen reduzieren. Allerdings verlaufen diese Reaktionen erst bei wesentlich höheren Temperaturen, als bei der Verwendung von Aluminiumtriäthyl und nur bei Abwesenheit von Äther.

Die Reaktion zwischen Chloral und Bortriäthyl setzt bei etwa 60—70° ein und führt unter allmählicher Temperatursteigerung, unter Abspaltung der theoretischen Äthylenmenge, zum Diäthylborsäure-trichloräthylester $(C_2H_5)_2B.OCH_2.CCl_3$, der in einer Ausbeute von etwa 90% erhalten wurde. Die Reaktion verläuft also nach der Gleichung



Es wird also im Gegensatz zum Aluminiumtriäthyl beim Bortriäthyl nur eine der drei Äthylgruppen im Verlaufe der Reaktion abgespalten. Das gilt auch für die übrigen von uns durchgeführten Reduktionen, ein Zeichen dafür, daß die Äthylgruppen viel fester an das Boratom gebunden sind wie an das Aluminium.

Der Diäthylborsäure-trichloräthylester ist autoxydabel, an der Luft erwärmt er sich stark, ohne sich jedoch zu entzünden. Nur bei der Ausbreitung auf Stoffen mit großer Oberfläche erfolgt Selbstentzündung. Durch Wasser wird der Ester glatt in Trichloräthylalkohol und Diäthylborsäure gespalten



Abgesehen von dieser Spaltung folgt seine Konstitution aus seiner Synthese aus Bortriäthyl und Trichloräthylalkohol. Auch bei dieser Reaktion reagiert nur eine der drei Äthylgruppen.

Auch Benzaldehyd und p-Chlorbenzaldehyd ließen sich mit Bortriäthyl ziemlich glatt reduzieren. Man erhält als Reaktionsprodukte den Diäthylborsäure-benzylester $(C_2H_5)_2B.O.CH_2.C_6H_5$ und den Diäthylborsäure-p-chlorbenzylester $(C_2H_5)_2B.O.CH_2.C_6H_4Cl$, in einer Ausbeute von 57 bzw. 90% d. Th. Der p-Chlorbenzaldehyd reduziert sich erheblich leichter als der Benzaldehyd.

Bei der Spaltung der Ester durch Wasser erhält man die entsprechenden Alkohole neben Diäthylborsäure. Die Zerlegung

des Diäthylborsäure-p-chlorbenzylesters durch Wasser eignet sich infolge der günstig liegenden Siedepunkte zur Reindarstellung der Diäthylborsäure (vgl. die folgende Abhandlung).

Eine kernsynthetische Reaktion unter Bildung von Aryläthylcarbinolen, wie sie bei den analogen mit Aluminiumtriäthyl durchgeführten Reaktionen beobachtet wurde, findet nicht statt. Bemerkenswert ist das Auftreten einer intensiv kanariengelben Färbung beim Vermischen der Komponenten, sowohl beim Benzaldehyd wie beim p-Chlorbenzaldehyd, die mit dem Fortschreiten der Reaktion verschwindet. Es kann nicht zweifelhaft sein, daß in diesen farbigen Verbindungen die primär entstehenden Molekülverbindungen von folgender Formel



vorliegen.

Die Einwirkung von Bortriäthyl auf Bromal verläuft infolge einer überraschenden Nebenreaktion wesentlich komplizierter und führt je nach den Reaktionsbedingungen zu ganz verschiedenen Produkten.

Beim Vermischen der Komponenten tritt keine sichtbare Reaktion ein. Bei sofort anschließender Vakuumdestillation gewinnt man das Bortriäthyl und das Bromal unverändert zurück. Erwärmt man das Reaktionsgemisch, so beginnt bei 30—40° eine ganz langsame Äthylenentwicklung, die nach 3—4 Tagen, während welcher Zeit die Temperatur auf der gleichen Höhe gehalten wird, beendet ist. Hierbei wird die theoretische Äthylenmenge abgespalten und bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man den erwarteten Diäthylborsäure-tribromäthylester $(C_2H_5)_2B.O.CH_2.CBr_3$, in einer Ausbeute von 75% d. Th. Er gleicht in seinem Verhalten der oben beschriebenen Trichlorverbindung, ist ebenso wie diese autoxydabel und wird durch Wasser glatt in Diäthylborsäure und Tribromäthylalkohol gespalten. Auch die Synthese des Esters aus Bortriäthyl und Tribromäthylalkohol bereitete keine Schwierigkeiten, so daß damit seine Konstitution sichergestellt ist. Insofern entspricht der Reaktionsverlauf also vollkommen demjenigen beim Chloral.

Ganz anders verläuft dagegen die Reaktion, wenn man das Bromal (1 Mol.) in das auf etwa 90° erwärmte Bortriäthyl (1 Mol.) eintropfen läßt. Jeder einfallende Tropfen erzeugt unter leb-

haftem Zischen eine heftige Reaktion. Hierbei spielen sich zwei Reaktionen nebeneinander ab. Ein Teil des Bromals wird in der oben beschriebenen Weise unter Äthylenabspaltung zum Tribromäthylalkohol reduziert. Daneben entsteht unter Abspaltung von Bromäthyl der Diäthylborsäure-dibromvinylester nach folgender Gleichung:



Der Umfang der beiden nebeneinander verlaufenden Reaktionen wechselt in bisher unkontrollierbarer Weise. Während in einzelnen Fällen die Äthylenentwicklung nur eine sehr geringe war (etwa 2% d. Th.), beträgt sie in den meisten Fällen 50—60% der theoretischen Menge¹⁾. Bei der Aufarbeitung erhält man demgemäß nebeneinander den Diäthylborsäure-tribromäthylester und den Diäthylborsäure-dibromvinylester in wechselnden Mengen.

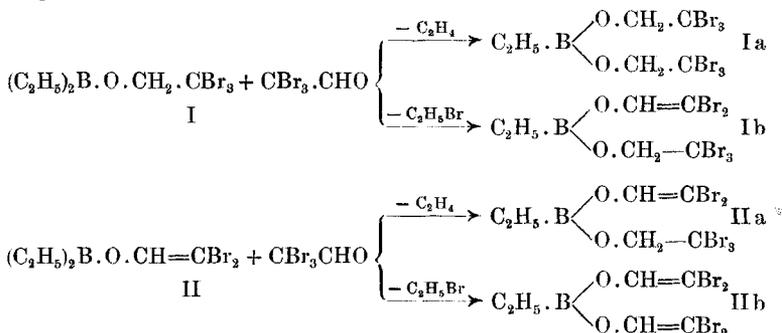
In ätherischer Lösung scheint nur der Diäthylborsäure-dibromvinylester zu entstehen. Eine Reduktion unter Äthylenentwicklung wurde unter diesen Umständen nicht beobachtet.

Der in einer Ausbeute von 40—80% d. Th. erhaltene Diäthylborsäure-dibromvinylester bildet ein farbloses, stark autoxydables Öl. An der Luft zersetzt er sich unter Entwicklung weißer, stark zu Tränen reizender Dämpfe (Dibromacetaldehyd). Durch Wasser wird er unter spontaner Erwärmung in Diäthylborsäure und Dibromacetaldehyd-hydrat gespalten, das in einer Ausbeute von 92% der theoretisch berechneten Menge isoliert werden konnte.

Verwendet man bei der eben beschriebenen Umsetzung einen Überschuß an Bromal, so verläuft die Reaktion äußerst kompliziert, indem sowohl der Diäthylborsäure-tribromäthylester, wie der Diäthylborsäure-dibromvinylester auf das überschüssige Bromal teils reduzierend unter Äthylenabspaltung, teils unter

¹⁾ In einem Falle trat beim Vermischen der Komponenten: Bromal und Bortriäthyl schon in der Kälte eine äußerst heftige Reaktion ein, wobei unter ausschließlicher Abspaltung von Bromäthyl nur der Diäthylborsäure-dibromvinylester in einer Ausbeute von 89% entstand. Eine Äthylenentwicklung wurde nicht beobachtet. Der Grund, weshalb die Reaktion in diesem Falle anders wie gewöhnlich verlief, konnte nicht aufgefunden werden.

Abspaltung von Bromäthyl einwirken. Es spielen sich also folgende Reaktionen nebeneinander ab:



Die Reaktionen Ib und IIa führen zu dem gleichen Produkt. In reinem Zustande wurde nur das Hauptprodukt der Reaktion, der Äthylborsäure-di-dibromvinylester (IIb) isoliert. Derselbe bildet ein dickflüssiges farbloses Öl; er ist gleichfalls autoxydabel und liefert beim Zersetzen mit Wasser Dibromacetaldehydhydrat in einer Ausbeute von 90,7%. Die gleiche Verbindung erhält man neben wenig der Verbindung IIa, die nicht in reinem Zustande isoliert wurde, bei der Einwirkung des Diäthylborsäure-dibromvinylesters auf Bromal.

Die Umsetzung des Diäthylborsäure-tribromäthylesters mit Bromal (Reaktion I) führt zur Hauptsache (etwa 80%) zum Äthylborsäure-tribromäthyl-dibromvinylester (Ib); auch diese Verbindung ist autoxydabel und zersetzt sich an der Luft unter starker Wärmeentwicklung. Durch Wasser wird sie schon in der Kälte in Dibromacetaldehydhydrat, Tribromäthylalkohol und Äthylborsäure gespalten.

Die überraschende Abspaltung von Bromäthyl bei diesen Reaktionen erinnert in gewissem Sinne an die bekannte Bildung der Dichloressigsäure bei der Einwirkung von Cyankalium auf Chloral¹⁾.

¹⁾ Vgl. Kötze, dies. Journ. 88, 53, (1913); 90, 197 (1914). Ähnlich wie der Diäthylborsäureester-tribrom-äthylester reagierten auch der Diäthylborsäure-trichlor-äthylester, der Diäthylborsäure-p-chlorbenzylester und das Diäthylboracetat (vgl. folgende Abhandlung) mit Bromal unter Abspaltung von Bromäthyl. Auf die weitere Untersuchung dieser Reaktionen wurde verzichtet.

Die vorstehend beschriebenen Umsetzungen des Bortriäthyls und Aluminiumtriäthyls mit Aldehyden und Ketonen haben ergeben, daß die reduzierende Wirkung der Aluminiumalkyle wesentlich größer ist als diejenige der Boralkyle. Es hat sich ferner gezeigt, daß die Aluminiumalkyle nicht nur reduzierend wirken, sondern daß, bei Verwendung geeigneter Aldehyde neben der Reduktion in mehr oder weniger großem Umfange eine kernsynthetische Reaktion einherläuft, die einer normalen Grignardschen Reaktion entspricht. Beim Bortriäthyl wurde eine derartige Kernsynthese in keinem einzigen Fall auch nur andeutungsweise beobachtet.

Die eingangs ausgesprochene Vermutung, daß mit zunehmendem elektropositivem Charakter des Metallatoms die Neigung der Metallalkyle zu kernsynthetischen Reaktionen zunimmt, hat sich also vollauf bestätigt.

Um dieses Ergebnis noch auf eine etwas breitere Grundlage zu stellen, haben wir die Einwirkung von Zinkäthyl und Äthylmagnesiumbromid auf *p*-Chlorbenzaldehyd und diejenige von Zinntetraäthyl auf Chloral und Bromal untersucht. Die Ergebnisse entsprechen durchaus den Erwartungen. Äthylmagnesiumbromid wirkt unter den eingehaltenen Bedingungen überhaupt nicht reduzierend, sondern gibt nur die kernsynthetische Reaktion. Beim Zinkäthyl treten ebenso wie beim Aluminium-triäthyl beide Reaktionen nebeneinander ein. Das Bortriäthyl wirkt, wie wir gesehen haben, ausschließlich reduzierend, wenn auch infolge der festeren Bindung der Äthylgruppen erheblich schwächer als das Aluminiumtriäthyl. Im Zinntetraäthyl endlich sind die Äthylgruppen so fest an das Metallatom gebunden, daß keine der beiden Reaktionen mehr eintritt. Selbst gegenüber dem sonst so leicht reduzierbaren Chloral und Bromal erweist es sich als völlig unwirksam¹⁾.

¹⁾ Ein mit Bleitetraäthyl und Chloral ausgeführter Versuch verlief nicht eindeutig. Eine Gasentwicklung beginnt erst bei 140°. Das Gas besteht größtenteils aus Äthan neben etwa 30% Äthylen. Gleichzeitig wird das Bleitetraäthyl unter Bildung von Bleichlorid und Äthylbleichloriden zersetzt. Als einziges Reaktionsprodukt konnte das Trichlormethyl-äthylcarbinol $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, als Ergebnis einer kernsynthetischen Reaktion, in einer Ausbeute von etwa 20% isoliert werden. Trichloräthylalkohol ließ sich nicht nachweisen.

Die Ergebnisse der Einwirkung der verschiedenen Metallalkyle auf p-Chlorbenzaldehyd (und Chloral bzw. Bromal) sind in der folgenden Tabelle nochmals zusammengestellt.

Metallalkyl	Äthylenmenge in %	Ausbeute an Reduktionsprod. R. CH ₂ OH in %	Ausbeute an sek. Alkohol R. CHOH. C ₂ H ₅ in %
Bortriäthyl	84	89,6	0
Aluminiumtriäthyl	21	25	51
Zinkäthyl	nicht festgestellt	45	38
Äthylmagnesium- bromid	0	0	90
Zinntetraäthyl (+ Chloral bzw. Bromal)	0	0	0

Die Ergebnisse entsprechen also weitgehend denjenigen, welche bei der Einwirkung der Metallalkoholate auf Aldehyde und Ketone erhalten wurden. Mit zunehmendem elektro-positivem Charakter des Metallatoms nimmt bei den Alkoholaten die Esterkondensation, bei den Metallalkylen die Kernsynthese zugunsten der reduzierenden Wirkung beider Verbindungsklassen zu. Man darf daher auch annehmen, daß der Mechanismus dieser beiden Reaktionen ein gleichartiger ist, wie es in den obigen Ausführungen zum Ausdruck gekommen ist. Es zeigt sich erneut, welche ausschlaggebende Rolle die Molekülverbindungen für den Ablauf der organischen Reaktionen spielen.

Beschreibung der Versuche

Reduktionen mit Aluminiumtriäthyl

Das Aluminiumtriäthyl-ätherat wurde nach Krause und Wendt¹⁾ durch Umsetzung von Äthylmagnesiumbromid mit Aluminiumchlorid hergestellt. Die Ausbeuten entsprachen auch bei doppeltem Ansatz den angegebenen.

Bei der leichten Oxydierbarkeit des Aluminiumtriäthyls müssen sämtliche Versuche in einer Atmosphäre von völlig sauerstofffreiem Stickstoff ausgeführt werden, auf dessen Reinigung besondere Sorgfalt verwandt wurde. Der Bombenstickstoff wird zunächst mit alkalischer Pyrogallollösung gewaschen

¹⁾ Ber. 56, 471 (1923).

und streicht dann durch ein auf mittlere Rotglut erhitztes, mit reduziertem Kupferoxyd gefülltes Quarzrohr. Um das bei längerem Gebrauch entstandene Kupferoxyd wieder reduzieren zu können, ist durch ein T-Rohr mit Dreiwegehahn ein Wasserstoffentwickler an das Quarzrohr angeschlossen. Der Wasserstoff wird durch zwei mit Kaliumpermanganat gefüllte Waschflaschen gereinigt.

An das Quarzrohr schließen sich drei bis vier Trockentürme an, von denen einer mit Natronkalk, einer bzw. zwei mit Chlorcalcium und der letzte mit Phosphorpentoxyd gefüllt ist. Der so gereinigte Stickstoff streicht dann noch durch eine Lösung von Phenyl-diphenyl-etonkalium in Dioxan, wodurch er von den letzten Spuren Sauerstoff befreit wird.

Reduktion von Chloral durch Aluminiumtriäthyl

Zu einer Lösung von 16,5 g Aluminiumtriäthyl-ätherat (ber. für $\frac{1}{3}$ Mol. 11,5 g) in 75 ccm Äther läßt man eine Lösung von 30 g Chloral in dem doppelten Volumen Äther hinzutropfen. Die Reaktion tritt ohne merkbare Wärmetönung unter lebhafter Äthylen-Entwicklung ein. Nach Zugabe des Chlorals wird noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, und das Reaktionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Erhalten 26,8 Trichloräthylalkohol vom Sdp.₁₆ 58—60° entsprechend 88,5% d. Th. Bei Verwendung von 1 Mol. Aluminiumtriäthyl auf 1 Mol. Chloral werden keine höheren Ausbeuten erzielt.

Reduktion von Bromal mit Aluminiumtriäthyl

Die Reaktion wurde in ganz analoger Weise unter Verwendung von 10 g Aluminiumtriäthyl-ätherat und 30 g Bromal ausgeführt. Auch hier verläuft die Reaktion bereits in der Kälte unter gleichmäßiger Äthylen-Entwicklung (2,49 Liter, ber. 2,6 Liter). Bei der Aufarbeitung wurden 22,2 g Tribromäthylalkohol vom Sdp.₁₃ 96—100° erhalten, entsprechend 73,5% d. Th.

Reduktion von Trichloraceton mit Aluminiumtriäthyl

Angewandt: 9,8 g Trichloraceton (1 Mol.) in 25 ccm Äther und 10,3 g Aluminiumtriäthyl-ätherat (1 Mol.) in 25 ccm Äther.

Die Reaktion verlief wie bei den vorherigen Versuchen. Erhalten wurden 6,5 g Trichlor-isopropylalkohol vom Sdp.₁₂ 53—55° und dem Schmp. 50°; Ausbeute 65,3%.

Reduktion von Monochloraceton mit Aluminiumtriäthyl

Zu 16,96 g auf 80° erwärmtes Aluminiumtriäthyl-ätherat (1 Mol.) läßt man 9,3 g Monochloraceton hinzutropfen. Jeder Tropfen erzeugt eine fast augenblicklich verschwindende gelbgrüne Färbung. Äthylen entweicht in gleichmäßigem Strom. Nach vollendetem Eintropfen wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rühren auf 80—100° erwärmt. Erhalten wurden 14,5 g Äthylenbromid, ber. 18,8 g. Das Reaktionsgemisch wurde nach Zugabe von 200 ccm Äther mit der berechneten Menge (114 ccm) 2 n-Schwefelsäure zersetzt, die ätherische Lösung mit Bicarbonatlösung durchgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand ergab bei der Destillation 6,55 g Monochlor-isopropylalkohol vom Sdp.₈₀ 78—81°, entsprechend 70% d. Th.

Reduktion von 1,1,1-Trichloracetophenon mit Aluminiumtriäthylätherat

Zu einer Lösung von 8 g Aluminiumtriäthylätherat (1 Mol.) in 20 ccm Äther läßt man 9,1 g Trichloracetophenon (1 Mol.) in 20 ccm Äther eintropfen. Das Gemisch blieb farblos. Nach kurzem Anwärmen entweicht ein gleichmäßiger Strom von Äthylen. Nachdem alles eingetropft war, wurde bis zum Aufhören der Gasentwicklung im Sieden gehalten. Erhalten wurden 986 ccm Äthylen, ber. 975 ccm. Durch Zersetzen und Aufarbeiten wurden 8,8 g Trichlormethyl-phenyl-carbinol als schwach gelbliches Öl vom Sdp.₁₄ 145° erhalten. Ausbeute 90% d. Th.. Es gelang nicht, das Öl zum Erstarren zu bringen. In der Literatur ist der Schmelzpunkt des Trichlormethylphenylcarbinols zu 37° angegeben.

Einwirkung von Aluminiumtriäthylätherat auf Benzil

Zu einer Auflösung von 8,2 g Aluminiumtriäthylätherat (1 Mol.) in 20 ccm Äther läßt man eine Lösung von 12 g Benzil (1 Mol.) in 190 ccm Äther eintropfen. Hierbei tritt eine tief-

braunrote Färbung auf ohne Gasentwicklung. Beim Erwärmen entweicht ein gleichmäßiger langsamer Strom von Äthylen. Erhalten wurden 545 ccm, ber. 1230 ccm = 42% d. Th. Aus der nach dem Zersetzen erhaltenen ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes krystallisieren beim Einengen 5 g Benzoin aus, entsprechend 40% d. Th. Das Benzoin zeigte nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 131,5°.

Einwirkung von Aluminiumtriäthylätherat auf Benzaldehyd

Zu 16,96 g Aluminiumtriäthylätherat (1 Mol.), das auf 80° erwärmt ist, läßt man unter Rühren 10,6 g Benzaldehyd (1 Mol.) zutropfen. Jeder Tropfen erzeugt unter starker Reaktion und Äthylenentwicklung eine vorübergehende Braunfärbung, die gegen Ende der Reaktion in Gelb-grün übergeht. Gleichzeitig wird der Äther aus dem Aluminiumtriäthylätherat in Freiheit gesetzt und siedet zunächst in den Rückflußkühler hinein. Nach Ablassen des Kühlwassers wurde der Äther, um ein höheres Erwärmen zu ermöglichen, vorsichtig abdestilliert. Die gleiche Erscheinung tritt bei allen beschriebenen Reaktionen mit Aluminiumtriäthylätherat, welche ohne Anwendung eines Lösungsmittels ausgeführt wurden, auf. Die erhaltene Menge Äthylenbromid betrug 1,8 g, ber. 18,7 g. Nach Zugabe von 150 ccm Äther wurde das Reaktionsgemisch mit der berechneten Menge (144 ccm) 2 n-Schwefelsäure zersetzt. Die ätherische Lösung ergab nach der üblichen Aufarbeitung und Destillation, neben verharzten Produkten (3,5 g), eine Hauptfraktion vom Siedepunkt₁₀ 93–98° (9,1 g), die aus einem Gemisch von Benzylalkohol und Phenyläthyl-carbinol besteht. Die Fraktion wurde zur Trennung der beiden Alkohole mit 10 g ausgeglühtem und gepulvertem Calciumchlorid 45 Minuten auf 100° erwärmt und dann 7 Stunden stehen gelassen. Die entstandene Chlorcalciumverbindung des Benzylalkohols wurde mit absolutem Äther ausgewaschen. Aus der ätherischen Lösung erhielt man nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes 7,5 g Phenyläthyl-carbinol, C₆H₅.CHOH.C₂H₅, vom Sdp.₁₀ 98° = 62,5% d. Th. Durch Zersetzen der Chlorcalciumverbindung wurden 1,3 g Benzylalkohol vom Siedepunkt₁₀ 89° erhalten (= 12% d. Th.).

Einwirkung von Aluminiumtriäthylätherat auf p-Chlorbenzaldehyd

Zu 16,96 g auf 100° erwärmtes Aluminiumtriäthylätherat (1 Mol.) läßt man 14,5 g geschmolzenen p-Chlorbenzaldehyd (1 Mol.), der sich in einem mit Dampf geheizten Tropftrichter befindet, eintropfen. Jeder Tropfen verursacht eine lebhaftere, von Äthylenentwicklung begleitete Reaktion, unter Bildung der bereits mehrfach beobachteten gelb-grünen Färbung. Erhalten wurden 4 g Äthylenbromid, ber. 18,7 g = 21% d. Th. Das Reaktionsgemisch wurde in der oben angegebenen Weise zer-
setzt und lieferte 12,3 g eines Gemisches von p-Chlorbenzyl-
alkohol und p-Chlorphenyl-äthyl-carbinol vom Sdp.₁₄ 128 bis
130°. Das Gemisch wurde, wie beschrieben, mit Chlorcalcium
getrennt und ergab 8,2 g p-Chlorphenyl-äthyl-carbinol,
Cl.C₆H₄.CHOH.C₂H₅ (= 52% d. Th.), als farbloses Öl vom
Sdp.₁₀ 120–121° und 3,6 g p-Chlorbenzylalkohol vom
Schmp. 73° (= 25% d. Th.).

Einwirkung von Aluminiumtriäthylätherat auf Anisaldehyd

Zu 16,96 g Aluminiumtriäthylätherat (1 Mol.), das auf 80° erwärmt ist, läßt man 13,6 g (1 Mol.) Anisaldehyd langsam eintropfen. Jeder Tropfen reagiert heftig unter Bildung einer zuerst verschwindenden, später bleibenden braunen Farbe. Äthylen entweicht in geringen Mengen; erhalten wurden 0,8 g Äthylenbromid = 4,3% d. Th.

Die Aufarbeitung ergab als Hauptfraktion 13 g eines Gemisches von Anisalkohol und p-Methoxy-phenyl-äthyl-carbinol vom Sdp.₉ 132–135°. Das Gemisch lieferte nach der Trennung mit Chlorcalcium 8 g p-Methoxy-phenyl-äthyl-carbinol, CH₃O.C₆H₄.CHOH.C₂H₅ (= 50% d. Th.), vom Sdp.₉ 135,5° und 0,7 g Anisalkohol, vom Erstarrp. 17° (= 5,1% d. Th.).

Einwirkung von Aluminiumtriäthylätherat auf Zimtaldehyd

Zu einer Lösung von 10,4 g Aluminiumtriäthylätherat (1 Mol.) in 20 ccm Äther läßt man eine Lösung von 9 g Zimtaldehyd (1 Mol.) in 20 ccm Äther zutropfen. Jeder Tropfen reagiert

heftig unter vorübergehender tiefer Braunfärbung. Eine Äthylenentwicklung wurde nicht beobachtet. Nach dem Eintropfen wurde noch eine Stunde zum gelinden Sieden des Äthers erhitzt. Bei der Zersetzung und Aufarbeitung wurden 9 g Styryl-äthylcarbinol, $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CHOH \cdot C_2H_5$, vom Sdp.₁₃ 143—144° erhalten (= 95% d. Th.).

Reduktionen mit Bortriäthyl

Darstellung von Bortriäthyl¹⁾

In einem Jenaer Dreihalskolben von zwei Liter Inhalt, der mit starker und möglichst schnell laufender Rührvorrichtung, Neunkugelhühler, Gaseinleitungsrohr und Tropftrichter versehen ist, wird unter Stickstoff eine Lösung von Äthylmagnesiumbromid aus 70 g Magnesium, 320 g Bromäthyl und 800 ccm Äther hergestellt.

In die schwach siedende Lösung läßt man unter starkem Rühren im Laufe einer Stunde 105 g Borfluoridätherat, das sind etwa 75% der berechneten Menge, eintropfen, wobei man die Temperatur allmählich von 50° bis auf 80° steigert. Nimmt man mehr Borfluoridätherat, so wird die Ausbeute an Bortriäthyl nicht höher, eher geringer, da kein vollständiger Umsatz stattfindet.

Jeder Tropfen Borfluoridätherat reagiert momentan äußerst heftig. Nach beendetem Eintropfen wird noch zwei Stunden unter Erwärmen bis zum mäßigen Sieden weitergerührt, und dann aus dem Dreihalskolben der Äther und das Bortriäthyl, ohne beide zu trennen, am absteigenden Kühler im Stickstoffstrom in einen 1 Liter-Tropftrichter hineindestilliert. Man muß gegen Ende das Ölbad auf 220° erhitzen, um das Bortriäthyl vollständig überzudestillieren. Hierbei tritt stets eine Zersetzung des überschüssigen Äthylmagnesiumbromids unter Abspaltung von Butan ein (vgl. Krause, a. a. O.).

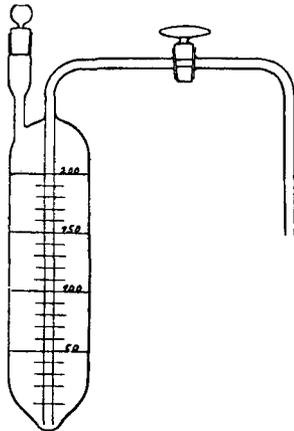
Der Tropftrichter mit der ätherischen Lösung des Bortriäthyls wird auf einen Claisenkolben aufgesetzt, und dann langsam im Laufe von 2—3 Tagen der Äther bei möglichst niedriger Temperatur (Badtemperatur nicht über 60°) abdestilliert und anschließend das zurückbleibende Bortriäthyl unter Verwendung

¹⁾ Vgl. Krause u. Nitsche, Ber. 54, 2784 (1921).

der nachstehend skizzierten Vorlage rektifiziert. Man fängt die zwischen 90 und 96° übergehenden Anteile auf.

Die Vorlage ist graduiert, so daß man, da das spezifische Gewicht des Bortriäthyls bekannt ist, aus diesem Gefäß leicht die gewünschte Menge mittels eines Stickstoffstroms in den Reaktionskolben herüberdrücken kann. 1 ccm Bortriäthyl wiegt 0,6961 g (23°).

Man erhält auf die beschriebene Weise eine Ausbeute an Bortriäthyl zwischen 70—90 ccm, entsprechend 80—85% d. Th., bezogen auf Borfluoridätherat. Die Höhe der Ausbeute richtet sich wegen der großen Flüchtigkeit des Bortriäthyls in erster Linie nach der Geschwindigkeit, mit der der Äther abdestilliert wird.



Ausführung der Reduktionen

Die Reduktionen werden in einem 75—100 ccm fassenden Rundkolben mit zwei kurzen direkt aufgesetzten Normalschliffhalsen ausgeführt. Der eine Hals trägt das Gaseinleitungsrohr, auf den andern Hals wird ein Schliffkühler aufgesetzt, der oben mit einem mit Tropftrichter und Gasableitungsrohr versehenen Gummistopfen verschlossen ist. Das Bortriäthyl wird nach Entfernung des Kühlers aus der Vorlage mittels eines Stickstoffstromes in das Kölbchen hinübergedrückt, während gleichzeitig dauernd Stickstoff durch die Apparatur streicht.

Die bei der Reaktion entweichenden Gase werden zur Bindung des mitgeführten Bortriäthyls durch eine mit Natronlauge gefüllte Waschflasche gewaschen, und dann entweder in einem graduierten Gasometer aufgefangen, oder — bequemer — zur Absorption des Äthylens durch eine mit Brom und Wasser gefüllte und gekühlte Waschflasche geleitet. Bei den mit Bromal ausgeführten Reduktionen wird zur Kondensation des abgespaltenen Bromäthyls zwischen dem Kühler und der Waschflasche mit Natronlauge eine mit Ätherkohlenensäure gekühlte Vorlage zwischengeschaltet.

Nach beendeter Reaktion ersetzt man den Schliffkühler durch einen eingeschliffenen Claisenschen Fraktionieraufsatz mit ebenfalls eingeschliffenem Thermometer, Kapillare und Vorstoß und destilliert nach etwa $1\frac{1}{2}$ -stündigem Durchleiten von Stickstoff das entstandene Reaktionsprodukt im Vakuum ab.

Ausführung der Analysen

Das Abwiegen der außerordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen erfolgt in kleinen mit Stickstoff gefüllten und dann gewogenen Kapillarkugeln in der Weise, daß man die Kugeln mit den Kapillarhälsen nach unten in die Substanz einführt, und durch Evakuieren und Aufheben des Vakuums die Substanz mit Stickstoff in die Kugeln hineindrückt, die darauf sofort zugeschmolzen und wieder gewogen werden.

Zur Halogenbestimmung nach Carius wird in das Bombenrohr außer der üblichen Beschickung ein kurzer dicker Glasstab mit eingeschmolzen, mit dessen Hilfe nach dem Zuschmelzen des Rohres die Kapillarkugel mit der Substanz vorsichtig zertrümmert wird. Um Explosionen zu vermeiden, werden die Kügelchen mit der Substanz vor dem Einbringen in das Bombenrohr an der Kapillare abgeschnitten. Nach dem Zuschmelzen läßt man das Rohr 1—2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bevor die Kügelchen mit Hilfe des eingeschmolzenen Glasstabes zertrümmert werden.

Zur Borbestimmung wurde die Substanz im allgemeinen gleichfalls im Bombenrohr mit rauchender Salpetersäure oxydiert. In einigen Fällen verfahren wir folgendermaßen: Die Substanz wird in einem Erlenmeyer-Kolben mit 50 ccm normaler Kalilauge und 5—10 ccm Perhydrol auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Sauerstoffentwicklung erwärmt. Dann wird mit normaler Salzsäure eben angesäuert, zur Vertreibung der Kohlensäure noch eine halbe Stunde mit aufgesetztem Kühler erwärmt, darauf mit Kaliumjodid, Kaliumjodat und Thiosulfat neutralisiert und nach Mannitzusatz die Borsäure mit $n/10$ -Natronlauge titriert.

Reduktion von Chloral mit Bortriäthyl

40 g Chloral (1 Mol.) tropfen ziemlich schnell zu 30 g Bortriäthyl (1,1 Mol.). Während des Eintropfens beobachtet man eine starke Abkühlung.

Darauf wird langsam im Ölbad erwärmt¹⁾. Bei einer Badtemperatur von 60—70° beginnt eine gleichmäßige, bald sehr lebhaft werdende Äthylenentwicklung. Nach dem Nachlassen der Hauptreaktion wird noch 1½ Stunden unter allmählicher Temperatursteigerung bis auf 140° erwärmt, bis die Gasentwicklung aufhört. Erhalten wurden 46 g Äthylenbromid, berechnet 47,4 g.

Das Reaktionsgemisch lieferte bei der Vakuumdestillation 50,3 g Diäthylborsäure-trichloräthylester (C₂H₅)₂B . O . CH₂ . CCl₃ als farbloses bei 78—79° unter 12 mm Druck siedendes Öl. Seine Beschreibung ist bereits im theoretischen Teil gegeben. Ausbeute: 90% d. Th.

0,6930 g Substanz verbrauchten 37,75 ccm n/10 NaOH. — 0,1080 g Substanz ergaben 0,2137 g AgCl.

C₆H₁₂OCl₃B Ber. B 4,98 Cl 48,95 Gef. B 5,15 Cl 48,95

Spaltung des Esters. 20,6 g Diäthylborsäure-trichloräthylester wurden mit 1,72 ccm Wasser versetzt. Beim Schütteln mischen sich die Komponenten ohne Wärmeentwicklung vollständig. Bei der anschließenden Vakuumdestillation wurden 8,8 g Trichloräthylalkohol vom Sdp.₁₇ 59—62° und 5,9 g einer unter gewöhnlichem Druck zwischen 80 und 101° siedenden Flüssigkeit erhalten, die zum größten Teil aus Diäthylborsäure besteht. Sie erstarrt vollständig beim Abkühlen auf —40°. Die Reindarstellung der Diäthylborsäure gelang nicht.

Synthese des Esters. Zu 2,5 Bortriäthyl (1 Mol.) werden 6,25 g Trichloräthylalkohol (1 Mol.) gegeben. Beim Erwärmen des Gemisches auf 150° entweicht sehr langsam Äthan. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung wird der Rückstand im Vakuum destilliert. Es wurden 4 g Diäthylborsäure-trichloräthylester vom Sdp.₁₂ 78—84° erhalten.

Einwirkung von Bortriäthyl auf Bromal

Reduktion des Bromals mit Bortriäthyl

Ein Gemisch von 38 g Bromal (1 Mol.) und 16 g Bortriäthyl (etwa 1,2 Mol.) werden in einem Thermostaten vier Tage

¹⁾ Destilliert man das Gemisch aus Bortriäthyl und Chloral sofort nach dem Vermischen im Vakuum, so erhält man die Komponenten unverändert zurück. Das Gemisch aus 13 g Chloral und 11 g Bortriäthyl ergab bei der Vakuumdestillation Sdp.₅₅₋₃₀ 25—30° 23,5 g unverändertes Gemisch.

auf 35—40° erwärmt¹⁾. Es entweicht ein ganz langsamer, kaum sichtbarer Äthylenstrom, der mit Hilfe von Stickstoff in die mit Brom gefüllte Waschflasche übergetrieben wird. Bereits am zweiten Tage war die vorgelegte theoretische Brommenge entfärbt. Erhalten wurden 23 g Äthylenbromid, berechnet 25,4 g. Das Erwärmen wurde noch zwei Tage fortgesetzt, wobei gegen Schluß die Temperatur bis auf 130° gesteigert wurde. Eine erkennbare Reaktion trat jedoch nicht mehr ein.

Die Destillation des Reaktionsgemisches ergab folgende Fraktionen:

Fraktion I, Sdp. ₁₅ :	45—110°	2,5 g
Fraktion II, Sdp. ₁₂ :	115—121°	39,6 g

Fraktion II stellt den Diäthylborsäure-tribromäthylester, $(C_2H_5)_2.B.OCH_2.CBr_3$, dar und zeigt bei wiederholter Destillation den Sdp.₁₂ 117—119°. Ausbeute: 75% d. Th.

Der Ester hat einen unangenehmen, an zersetztes Bortriäthyl erinnernden Geruch. An der Luft zersetzt sich das, frisch destilliert wasserhelle, ziemlich leichtflüssige Öl unter Wärmeentwicklung und schließlicher Abscheidung weißer Krystalle von Tribromäthylalkohol.

0,4569 g Substanz verbrauchten 13,55 ccm n/10 NaOH. — 0,3086 g Substanz ergaben 0,4978 g AgBr.

$C_6H_{12}OBr_3B$	Ber. B 3,08	Br 68,37
	Gef. „ 3,21	„ 68,64

Die Spaltung des Esters in der oben bei dem chlorierten Ester angegebenen Weise lieferte den Tribromäthylalkohol in nahezu der berechneten Menge.

Zur Synthese des Esters werden 15 g Tribromäthylalkohol auf einmal zu 5 g Bortriäthyl gegeben. In der Kälte

¹⁾ Destilliert man das Gemisch aus Bortriäthyl und Bromal sofort nach dem Zusammengeben im Vakuum, so erhält man die Komponenten unverändert wieder zurück. Das Gemisch aus 22 g Bromal und 8 g Bortriäthyl ergab bei sofortiger Destillation 8 g Bortriäthyl vom Sdp.₁₁ 15° und 19 g Bromal vom Sdp.₁₁ 60—65°. In einem Falle trat aus nicht erkennbaren Gründen schon beim Vermischen der Komponenten bei Zimmertemperatur ein äußerst lebhaftes Aufsieden ein, wobei, ohne Abspaltung von Äthylen, unter Austritt von Bromäthyl der Diäthylborsäure-dibromvinylester in einer Ausbeute von 89% erhalten wurde. Bei späteren Versuchen wurde die gleiche Erscheinung nicht wieder beobachtet.

findet keine Reaktion statt. Bei gelindem Erwärmen löst sich der Tribromäthylalkohol in dem Bortriäthyl auf, und im Laufe von 1—2 Stunden entweichen in langsamem, gleichmäßigem Tempo 1160 ccm Äthan, berechnet 1200 ccm. Der Rückstand lieferte bei der Destillation 15,3 g Diäthylborsäure-tribromäthylester vom Sdp₁₂ 117—119°.

Einwirkung von Bortriäthyl auf Bromal in der Wärme.
Diäthylborsäure-dibromvinylester



35 g Bromal (1 Mol.) tropfen im Laufe von 45 Minuten in 13 g auf etwa 90° erhitztes Bortriäthyl (1 Mol.). Jeder Tropfen bewirkt unter Zischen eine heftige Reaktion ohne nennenswerte Äthylenentwicklung. Erhalten wurden 0,5 g Äthylenbromid = 2% d. Th. Nachdem alles Bromal eingetropf war, wurde destilliert:

Fraktion I, Sdp ₇₆₀ : 29—70°	9 g
Fraktion II, Sdp ₁₄ : 60—80°	3 g
Fraktion III, Sdp ₁₁ : 98—99°	27 g

Fraktion I siedet bei nochmaliger Destillation bei 40—42° und erweist sich als Bromäthyl. Fraktion III stellt den Diäthylborsäure-dibromvinylester dar. Die Ausbeuten an diesem Ester wechseln und betragen meistens nicht mehr als 40% d. Th. Daneben erhält man mehr oder weniger reichliche Mengen an Diäthylborsäure-tribromäthylester.

0,8214, 0,3106 g Subst.: 1,1646, 0,4354 g AgBr. — 0,5250 g Subst.: 18,45 ccm n/10-NaOH.

C ₃ H ₁₁ OBr ₂ (269,8)	Ber. Br	59,27	B	3,92
	Gef. „	60,33, 59,65	„	3,80

Zersetzung des Diäthylborsäure-dibromvinylesters mit Wasser. Beim Schütteln der Verbindung mit Wasser tritt unter starker Selbsterwärmung Zersetzung ein. 10 g der Verbindung wurden bis zum Verschwinden der Farbreaktion mit Fuchsin-Schwefiger-Säure mit Wasserdampf destilliert und das Destillat im Extraktionsapparat mit Äther erschöpfend extrahiert. Erhalten wurden 7,5 g Dibromacetaldehyd-hydrat vom Schmp. 60—61°; ber. 8,15 g.

Einwirkung von überschüssigem Bromal auf Bortriäthyl

11 g Bortriäthyl (1 Mol.) wurden auf einmal mit 30 g Bromal (2 Mol.) versetzt. Es erfolgt eine plötzliche äußerst stürmische, fast momentan verlaufende Reaktion, wobei reichliche Mengen von Bromäthyl entweichen. Nach dem Aufhören der Hauptreaktion wurde noch $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 120° erhitzt. Es konnte keine Gasentwicklung beobachtet werden. Die Destillation des Reaktionsproduktes lieferte folgende Fraktionen:

Fraktion I, Sdp. ₁₂ : $60-95^\circ$	3 g
Fraktion II, Sdp. ₁₂ : $95-105^\circ$	3 g
Fraktion III, Sdp. ₁₂ : $165-168^\circ$	17 g

Der Rückstand verkohlte bei etwa 200° Ölbadtemperatur unter plötzlichem, starkem Aufschäumen völlig.

Fraktion II stellt den weiter oben beschriebenen Diäthylborsäure-dibromvinylester, $(C_2H_5)_2B.O.CH=CBr_2$ dar, Fraktion III ein Gemisch von Äthylborsäure-di-dibromvinylester $C_2H_5.B(O.CH=CBr_2)_2$ neben wenig Äthylborsäure-dibromvinyl-tribromäthylester $C_2H_5.B(CH=CBr_2).(CH_2.CBr_3)$ dar.

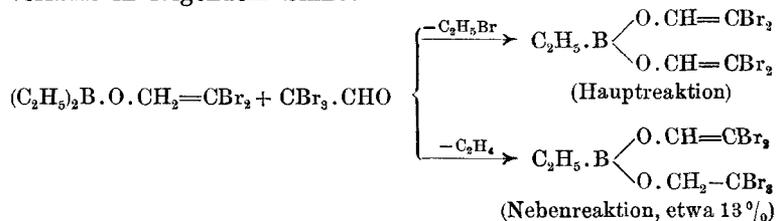
0,2414 g Subst.: 0,4129 g AgBr. — 0,4968 g Subst.: 8,05 ccm n/10-NaOH.

$C_6H_7O_2BBr_4$ Ber. Br 72,4 B 2,45 Gef. Br 72,78 B 1,78

Bei der Zersetzung der Fraktion III mit Wasser wurden aus 15 g Substanz 13 g Dibromacetaldehydhydrat erhalten, ber. 14,33 g.

Einwirkung von Diäthylborsäure-dibromvinylester auf Bromal

Der Versuch wurde zwecks Aufklärung der komplizierten Vorgänge unternommen, die sich bei der Einwirkung von Bortriäthyl auf überschüssiges Bromal abspielen. Die Reaktion verläuft in folgendem Sinne:



18,5 g Diäthylborsäure-dibromvinylester und 19,2 g Bromal werden in einer Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Bei 125° tritt ein heftiges Aufsieden unter geringer Gasentwicklung ein (erhalten 180 ccm Äthylen, entsprechend 12,7% Reduktion). Nach 5-stündigem Erhitzen wurde das Reaktionsgemisch fraktioniert. Fraktion I: Sdp.₃ 38—72°, 6,4 g; Fraktion II: Sdp.₃ 138—142°, 22,4 g. In der Tiefkühlvorlage hatten sich 4,25 g Bromäthyl vom Sdp. 38—39° kondensiert.

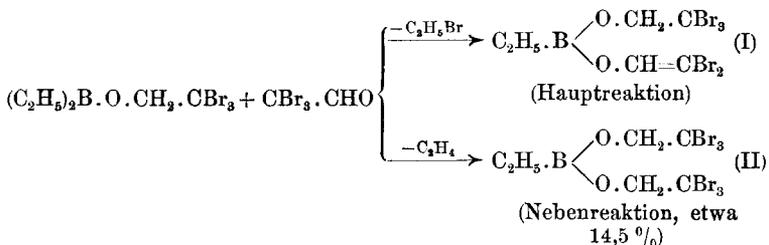
Fraktion I siedete bei nochmaliger Destillation bei 140 bis 143° unter 3 mm Druck und stellt nahezu reinen Äthylborsäure-di-dibromvinylester, C₂H₅.B(O.CH=CB₂)₂, dar.

0,3408 g Subst.: 8,07 ccm n/10-NaOH. — 0,3901 g Subst.: 0,6683 g AgBr.

C₆H₇O₂BBr₄ Ber. B 2,45 Br 72,4 Gef. B 2,56 Br 72,73

Einwirkung von Diäthylborsäure-tribromäthylester auf Bromal

Auch dieser Versuch diente der Aufklärung des Reaktionsmechanismus. Er nahm folgenden Verlauf:



26,3 g Diäthylborsäure-tribromäthylester und 21,1 g Bromal wurden 4 Stunden auf etwa 135° erhitzt. Hierbei wurden 240 ccm Äthylen abgespalten, was einer Reduktion von 14,55% entspricht. In der Tiefkühlvorlage hatten sich 6,6 g Bromäthyl = 81,45% d. Th. kondensiert.

Bei der anschließenden Destillation wurden 35 g einer Fraktion vom Sdp._{1,5-2} 146—160° erhalten.

0,3910 g Subst.: 7,45 ccm n/10-NaOH. — 0,4373 g Subst.: 0,8011 g AgBr.

C ₆ H ₅ O ₂ BBr ₅ (Verbindg. I)	Ber. B 2,07	Br 76,48
C ₆ H ₅ O ₂ BBr ₆ (Verbindg. II)	„ „ 1,79	„ 79,47
	Gef. „ 2,06	„ 77,96

Danach liegt ein Gemisch von viel Äthylborsäuretribromäthyl-dibromvinylester (I) und wenig Äthylborsäure-di-tribromäthylester (II) vor. Auf eine Trennung der beiden Substanzen wurde verzichtet.

Bei der Zerlegung mit Wasser wurden aus 10 g der Fraktion erhalten: 3,9 g Tribromäthylalkohol (berechnet für Verbindung I 5,4 g) und 4,4 g Dibromacetaldehyd-hydrat (ber. 4,2 g).

Reduktion von Benzaldehyd mit Bortriäthyl

In 10 g Bortriäthyl (1,1 Mol.) läßt man 10,6 g Benzaldehyd (1 Mol.) eintropfen, wobei eine intensiv gelb-grüne Farbe auftritt. Beim allmählichen Anwärmen des Reaktionsgemisches beginnt beim Siedepunkt des Bortriäthyls (100°) eine langsame Äthylenentwicklung, die durch 4-stündiges Erhitzen unter langsamer Temperatursteigerung bis auf 200° (Ölbadtemperatur) beendet wird. Erhalten wurden 12 g Äthylenbromid (berechnet 18,7 g). Die Destillation des Reaktionsgemisches ergab 10,3 g Diäthylborsäure-benzylester, $(C_2H_5)_2 \cdot B \cdot OCH_2C_6H_5$, vom Sdp.₁₆ 114—115° als nahezu farbloses Öl, das sich an der Luft unter Oxydation und Erwärmen zersetzt. Ausbeute etwa 60% d. Th.

1,0368 g Substanz verbrauchten 59,2 ccm n/10-NaOH.

$C_{11}H_{17}OB$ Ber. B 6,15 Gef. B 6,18

Zur Spaltung des Esters wurden 8 g mit 100 ccm Methylalkohol versetzt, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Erhalten wurden 4,5 g (berechnet 4,9 g) Benzylalkohol vom Sdp. 199—206°.

Reduktion von p-Chlorbenzaldehyd mit Bortriäthyl

45 g p-Chlorbenzaldehyd (1 Mol.) werden auf einmal in 37 g Bortriäthyl (etwa 1,2 Mol.) eingetragen. Hierbei tritt eine intensiv kanariengelbe Farbe auf. Beim Erwärmen löst sich der Aldehyd in dem Bortriäthyl auf, und bei 60° Badtemperatur beginnt eine mäßige gleichbleibende Äthylenentwicklung, die nach 3stündigem Erhitzen unter Steigerung der Temperatur bis auf 180° beendet wird. Erhalten wurden 7,15 Liter Äthylen (ber. 7 Liter). Bei der anschließenden Vakuumdestillation werden

60,4 g Diäthylborsäure-p-chlorbenzylester, $(C_2H_5)_2B \cdot OCH_2 \cdot C_6H_4 \cdot Cl$, vom Sdp_{16} 141,5—142° erhalten (= 89,6 % d. Th.). Der Ester bildet ein farbloses, leicht oxydables Öl von unangenehem, an zersetztes Bortriäthyl erinnerndem Geruch.

0,1244 g Subst.: 0,0841 g AgCl.

$C_{11}H_{16}OClB$ Ber. Cl 16,85 Gef. Cl 16,72

Die Spaltung des Esters mit Wasser in p-Chlorbenzylalkohol und Diäthylborsäure wird in der nachfolgenden Abhandlung eingehend beschrieben.

Einwirkung von Zinkdiäthyl auf p-Chlorbenzaldehyd

Zu 10 g Zinkdiäthyl (1,1 Mol.) läßt man ziemlich rasch 10 g geschmolzenen p-Chlorbenzaldehyds (1 Mol.) zutropfen. Unter schwacher Selbsterwärmung färbt sich das Gemisch über Gelb-grün nach Orange-braun. Eine Gasentwicklung wurde nicht beobachtet. Beim gelinden Anwärmen setzte plötzlich bei 40° unter Aufschäumen eine heftige Äthylenentwicklung ein, die nach wenigen Sekunden aufhörte, wobei das vorher braungefärbte Reaktionsgemisch nahezu farblos wurde. Durch die heftige Reaktion wurde der größte Teil des Äthylens von dem in der Waschflasche vorgelegten Brom nicht absorbiert, so daß dessen Menge nicht festgestellt werden konnte. Nach weiterem einstündigen Erhitzen auf 100° wurde in der üblichen Weise zersetzt und bei der Aufarbeitung 8,6 g eines Gemisches von p-Chlorbenzylalkohol und p-Chlorphenyläthylcarbinol vom Sdp_{14} 128—130° erhalten. Die Trennung des Gemisches mit Chlorcalcium ergab 3,8 g p-Chlor-phenyl-äthyl-carbinol (= 38% d. Th.) vom Sdp_{14} 129° und 4,5 g p-Chlorbenzylalkohol (= 45% d. Th.) vom Schmp. 73°.

Einwirkung von Äthyl-magnesium-bromid
auf p-Chlorbenzaldehyd

Zu einer aus 20,3 g Bromäthyl, 4,86 g Magnesium und 50 ccm Äther bereiteten Lösung von Äthyl-magnesium-bromid (2 Mol.) tropfen bei Zimmertemperatur unter Rühren 14,05 g p-Chlorbenzaldehyd (1 Mol.) in 50 ccm Äther. Es wurde keine erkennbare Reaktion noch Gasentwicklung beobachtet. Nach dem Eintropfen des Aldehyds wurde 2 Stunden zum gelinden

Sieden des Äthers erhitzt, und nach weiterem 12stündigen Stehen bei Zimmertemperatur das Reaktionsgemisch mit Ammoniak und Ammonchlorid zersetzt. Die ätherische Lösung ergab nach dem Aufarbeiten 15 g p-Chlorphenyl-äthylcarbinol vom Sdp_{14} 129° ($= 90\%$ d. Th.). Durch Behandeln mit Chlorcalcium ließ sich aus dem erhaltenen Reaktionsprodukt kein p-Chlorbenzylalkohol isolieren.

Einwirkung von Zinntetraäthyl auf Chloral

5,9 g Chloral (1 Mol.) und 9,4 g Zinntetraäthyl (1 Mol.) wurden in einem mit Stickstoff gefüllten Bombenrohr eingeschmolzen und 3 Stunden auf 155° erhitzt. Bei der anschließenden Destillation wurden die Komponenten neben kleinen Mengen von Zersetzungsprodukten (Triäthylzinchlorid, Diäthylzinndichlorid) unverändert zurückerhalten. Bei zwei weiteren Versuchen, bei denen die Komponenten im Bombenrohr 4 Stunden auf 230° bzw. 6 Stunden auf 170° erhitzt wurden, trat völlige Verkohlung des Reaktionsgemisches ein.

Ähnlich verlief auch die Einwirkung von Zinntetraäthyl auf Bromal.