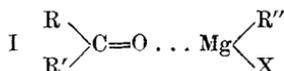


Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

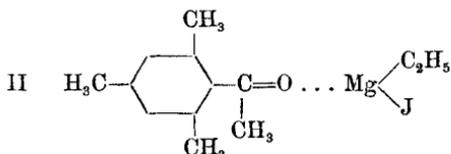
**Primärverbindungen bei Grignardreaktionen**Von **P. Pfeiffer** und **H. Blank**

(Eingegangen am 15. Mai 1939)

Die Arbeiten von J. Meisenheimer<sup>1)</sup>, K. Hess<sup>2)</sup> und ihren Mitarbeitern über die Einwirkung von Grignardverbindungen auf Aldehyde und Ketone haben gezeigt, daß in jedem Falle primär Molekülverbindungen der Formel I entstehen:



Das weitere Schicksal dieser Verbindungen kann ein verschiedenartiges sein. In gewissen Fällen sind sie stabil und zeigen keine Tendenz zur Umlagerung. Das ist z. B. bei der von Klages<sup>3)</sup> untersuchten Verbindung aus Acetomesitylen und Äthylmagnesiumjodid von der Formel II der Fall. Versetzt



man sie mit Wasser, so wird das Keton zurückgebildet. Das erwartete Carbinol läßt sich nicht nachweisen.

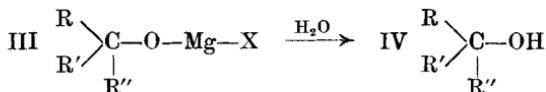
In anderen Fällen wiederum lagert sich die primäre Molekülverbindung mehr oder weniger schnell unter Wanderung

<sup>1)</sup> J. Meisenheimer u. J. Casper, Ber. deutsch. chem. Ges. **54**, 1655 (1921); J. Meisenheimer, ebenda **61**, 708 (1928); Liebigs Ann. Chem. **442**, 180 (1925); **446**, 76 (1925).

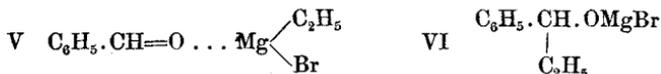
<sup>2)</sup> K. Hess u. H. Rheinboldt, Ber. deutsch. chem. Ges. **54**, 2043 (1921); K. Hess u. W. Wustrow, Liebigs Ann. Chem. **437**, 256 (1924).

<sup>3)</sup> A. Klages, Ber. deutsch. chem. Ges. **35**, 2635 (1902).

des am Magnesium gebundenen Alkylrestes in die reine Valenzverbindung III um, die dann mit Wasser das Carbinol IV gibt. Ein gutes Beispiel hierfür ist das Verhalten von Benz-



aldehyd gegen Äthylmagnesiumbromid. Die primäre Molekülverbindung V geht schnell in die reine Valenzverbindung VI

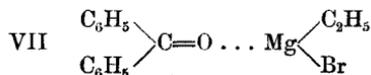


über, so daß das isolierte Produkt aus viel VI und wenig V besteht.

Im allgemeinen herrscht wohl die Ansicht, daß die „stabilen“ Molekülverbindungen aus Ketonen und Grignardverbindungen Ausnahmefälle sind, daß also ihre Existenz auf Sonderursachen zurückzuführen ist; so soll die Stabilität der Klageschen Verbindung auf sterischen Ursachen beruhen.

Im folgenden wollen wir zeigen, daß derartige „stabile“ Molekülverbindungen recht häufig sind und daß auch sie in Carbinole übergeführt werden können, wenn man nur dafür sorgt, daß ein Überschuß an Grignardverbindung vorhanden ist.

Es sei hier zunächst das Verhalten des Benzophenons gegen Äthylmagnesiumbromid beschrieben<sup>1)</sup>. Werden diese beiden Verbindungen im molekularen Verhältnis 1:1 in absolut ätherischer Lösung unter Eiskühlung zur Reaktion gebracht, so entsteht ein schmutzig weißer Niederschlag, der sich bald zu einer öligen Flüssigkeit zusammenballt, so daß er nicht analysiert werden konnte. Es kommt ihm offenbar die Formel VII zu. Denn bei seiner Zersetzung mit Wasser<sup>2)</sup> wird

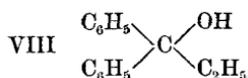


in guter Ausbeute unverändertes Benzophenon zurückerhalten. Eine Carbinolbildung findet also unter diesen Bedingungen

<sup>1)</sup> Über die angewandte Apparatur und die Durchführung der Versuche und Analysen vgl. den Versuchsteil.

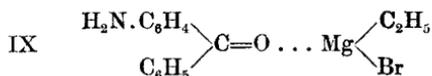
<sup>2)</sup> Auch dann, wenn vorher das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad erwärmt wird.

nicht statt. Wird aber ein Überschuß von Grignardverbindung angewandt (molekulares Verhältnis 1:2), so entsteht bei der Hydrolyse mit Wasser das gewünschte Carbinol VIII<sup>1)</sup>:



Ähnlich liegen die Verhältnisse beim p-Aminobenzophenon; hier konnte das primäre Additionsprodukt in reiner Form isoliert werden.

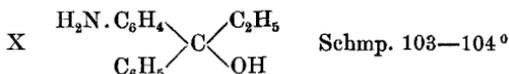
Läßt man p-Aminobenzophenon und Äthylmagnesiumbromid in den molekularen Verhältnissen 1:1/2 und 1:1 in abs. ätherischer Lösung bei Eiskühlung aufeinander einwirken, so setzt sich ein pulvriger, gelber Niederschlag ab, dem die Formel IX zukommt. Gibt man nun zum Reaktionsgemisch



Wasser, so wird in beiden Fällen das unveränderte Keton zurückgebildet, selbst dann, wenn man das Gemisch zunächst 5 Stunden lang auf siedendem Wasserbad erwärmt.

Wählt man das Molekularverhältnis der Komponenten gleich 1:2 oder 1:3, so entstehen Additionsprodukte, die reicher an Grignardverbindung sind als die Verbindung IX, ohne daß aber bei wachsender Menge der Grignardverbindung eine bestimmte stöchiometrische Zusammensetzung erreicht wird.

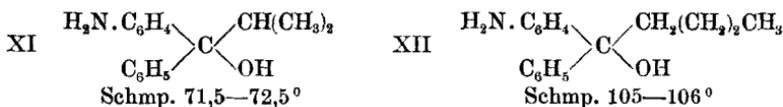
Bei Anwendung des Molekularverhältnisses 1:2 der Komponenten wird bei der Zersetzung mit Wasser — auch dann wenn das Reaktionsgemisch zunächst auf dem Wasserbad erwärmt wird — wiederum unverändertes Keton erhalten. Das Carbinol X entsteht neben unverändertem Keton erst dann, wenn das Molekularverhältnis gleich 1:3 ist<sup>1)</sup>. Beträgt das



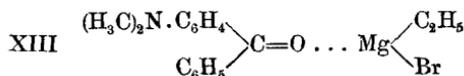
Verhältnis 1:4, so tritt das Keton ganz zugunsten des Carbinols zurück.

<sup>1)</sup> Vor der Hydrolyse wurde das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad erwärmt.

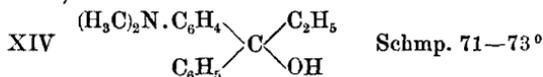
Diesem Carbinol stellen sich in Darstellung und Eigenschaften ganz die beiden Verbindungen XI und XII an die Seite.



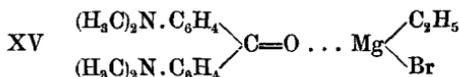
Weitere Versuche wurden mit p-Dimethylaminobenzophenon und Äthylmagnesiumbromid durchgeführt. Sie bieten gegenüber den bisher erwähnten nichts wesentlich neues. Man kann auch hier eine gelbe primäre Verbindung isolieren; es kommt ihr die Formel XIII zu. Wird sie mit Wasser zer-



setzt, so resultiert unverändertes Keton. Will man das entsprechende Carbinol XIV erhalten, so muß man wiederum einen Überschuß an Äthylmagnesiumbromid nehmen (Molekularverhältnis 1:3).

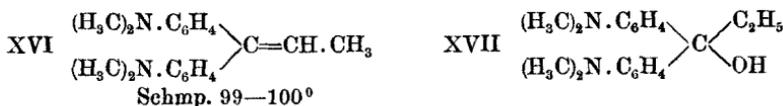


Schließlich wurde noch das Verhalten von p,p'-Di-dimethylamino-benzophenon (Michlerschem Keton) gegen Äthylmagnesiumbromid studiert. Die zugehörige Molekülverbindung XV, die leicht aus den Komponenten (Molekularverhältnis 1:1) herstellbar ist, gibt mit Wasser wiederum unverändertes Keton, auch dann, wenn das Reaktionsgemisch vor der Zersetzung 5 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt wird.

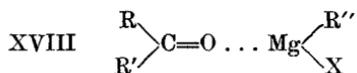


Das gleiche Resultat wird erhalten, wenn man bei der Reaktion einen nicht zu großen Überschuß an Äthylmagnesiumbromid (Molekularverhältnis 1:2 bzw. 1:3) anwendet.

Wird aber das Molekularverhältnis gleich 1:4 gewählt, so entsteht der Äthylenkörper XVI, das Wasserabspaltungsprodukt des erwarteten Carbinols XVII.



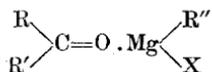
Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß bei den von uns studierten Reaktionen als Primärprodukt stets die Molekülverbindung XVIII entsteht, die bei der Zersetzung mit Wasser



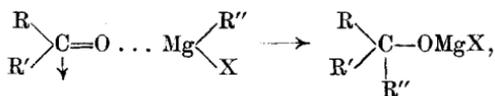
statt des erwarteten Carbinols unverändertes Keton gibt. Die Carbinolbildung kann man aber dadurch erzwingen, daß man die Primärverbindung mit einem Überschuß an Grignardverbindung behandelt, dessen Betrag von Fall zu Fall wechselt.

Nehmen wir zu unseren Versuchen die von K. Hess und J. Meisenheimer hinzu, so sehen wir, daß wir zwei Arten von Primärverbindungen aus Ketonen bzw. Aldehyden und Grignardverbindungen unterscheiden müssen, erstens Primärverbindungen, die sich allmählich intramolekular zu Derivaten der Carbinole umlagern, zweitens Primärverbindungen, die — wenigstens unter den von uns gewählten Bedingungen — diese Umlagerung nicht zeigen, aber durch einen mehr oder weniger großen Überschuß von Grignardverbindung in die Carbinol-derivate übergeführt werden können.

Gemäß der Pfeifferschen Halochromietheorie<sup>1)</sup> ist eine Erklärung für die beiden Reaktionsweisen leicht zu geben. In den Molekülverbindungen:

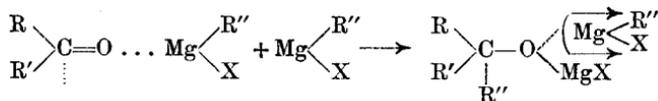


ist nach der Halochromietheorie der Carbonylkohlenstoff ungesättigt, hat also die Tendenz sich abzusättigen. Das kann entweder dadurch geschehen, daß der Rest R'' vom Mg zum Carbinol-C wandert (labile Primärverbindung)



oder aber dadurch, daß sich der Rest R eines zweiten Grignardmoleküls an dieses C-Atom anlagert (stabile Primärverbindung):

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu auch K. Hess, a. a. O.



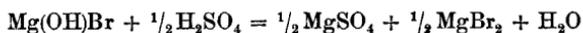
Selbstverständlich sind die beiden Klassen von Primärverbindungen nicht streng voneinander geschieden. Ob es außerdem Primärverbindungen gibt, die auch mit einem Überschuß an Grignardverbindung nicht reagieren, kann nur die weitere Untersuchung entscheiden.

## Versuchsteil

### A. Durchführung der Versuche

Um bei der Einwirkung der Alkylmagnesiumbromide auf die Ketone jeglichen Zutritt von Feuchtigkeit auszuschließen, wurde eine Apparatur entwickelt, in der die absolut ätherischen Lösungen der Reaktionsteilnehmer in abgemessenen Mengen im indifferenten, trocknen Gasstrom vermischt und wenn nötig erwärmt werden konnten. Auch ließen sich in dieser Apparatur die gebildeten Additionsprodukte ohne Feuchtigkeitszutritt von der Mutterlauge abtrennen. Einzelheiten über die Apparatur vgl. in der Dissertation von Hans Blank, Bonn 1934.

Vor Durchführung der eigentlichen Versuche mußte zunächst die ätherische Grignardlösung auf ihren Gehalt an  $\text{RMgBr}$  geprüft werden. Zu diesem Zwecke wurde ein abgemessener Anteil der Grignardlösung mit Wasser versetzt; dann wurde das ausgefällte basische Magnesiumbromid durch Zugabe einer abgemessenen Menge  $n/5\text{-H}_2\text{SO}_4$  in Lösung gebracht und die überschüssige Schwefelsäure mit  $n/5\text{-KOH}$  unter Anwendung von Methylrot als Indicator zurücktitriert. Nach der Gleichung



entspricht 1 Äquivalent verbrauchter Schwefelsäure 1 Mol basischem Magnesiumbromid, also auch 1 Mol Alkylmagnesiumbromid.

### B. Analyse der Molekülverbindungen

Bei unseren Molekülverbindungen aus Ketonen und Grignardverbindungen haben wir uns damit begnügt, das Molekularverhältnis der Komponenten, außerdem aber auch das Atomverhältnis von Mg zu Br in der Grignardkomponente festzustellen. Zu

diesem Zwecke wurde eine gewisse Menge des trocknen Additionsproduktes mit wenig Wasser zersetzt, dann das Reaktionsgemisch in 2 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 5 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und die Flüssigkeit auf 100 ccm aufgefüllt. Von dieser Flüssigkeit wurden je 25 ccm zu den einzelnen Analysen benutzt.

Da alle Ketone, von denen Molekülverbindungen mit Alkylmagnesiumbromiden isoliert werden konnten, Aminogruppen enthielten, so genügte es zur Feststellung der Formel, wenn in jedem Falle Magnesium, Brom und Stickstoff bestimmt wurden.

Zur Mg-Bestimmung wurde die Flüssigkeit (25 ccm) abgedampft und dann der Rückstand mit Schwefelsäure abgeraucht. Wägungsform war  $\text{MgSO}_4$ .

Zur Br-Bestimmung wurde die Flüssigkeit (25 ccm) mit wäßrigem Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt. Dann wurde zweimal zur Entfernung der organischen Substanzen mit Äther ausgeschüttelt; die wäßrige Schicht wurde mit Salpetersäure angesäuert und wie üblich mit n/10- $\text{AgNO}_3$  titriert.

Die N-Bestimmung geschah nach Kjeldahl.

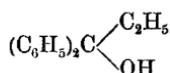
### C. Versuche mit Benzophenon

Wir untersuchten das Verhalten des Benzophenons gegen Äthylmagnesiumbromid.

Versuch I. Die beiden Komponenten wurden in ätherischer Lösung im Molekularverhältnis 1:1 unter Eiskühlung zur Reaktion gebracht. Es fiel ein schmutzig weißer Niederschlag aus, der sich schnell zu einer öligen Masse zusammenballte und daher nicht abfiltriert und analysiert werden konnte. Nun wurde die ätherische Lösung nebst Niederschlag 5 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser und so viel wäßrigem Ammoniak versetzt, daß es deutlich nach Ammoniak roch. Nach gutem Durchschütteln wurde die ätherische Lösung abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand war zunächst ölig, wurde aber nach dem Impfen mit einigen Benzophenonkryställchen zum größten Teil fest. Nach dem Abpressen auf Ton zeigten die Krystalle den Schmelz-

punkt 49—51°; eine Mischprobe mit Benzophenon gab keine Depression. Der größte Teil des Benzophenons wurde also unverändert zurückerhalten.

Versuch II. Die Komponenten wurden im Molekularverhältnis 2:1 (Grignardverbindung zu Keton) zur Reaktion gebracht. Im übrigen wurde wie bei Versuch I verfahren. Der erhaltene Ätherrückstand war zunächst ölig, erstarrte aber nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse, die zwei Krystallarten enthielt, die leicht voneinander getrennt werden konnten. Die Krystallart I schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 94° und gab mit konz. Schwefelsäure eine grünstichig-gelbe Halochromie; es lag hier das Carbinol



vor, dessen Schmelzpunkt nach der Literatur bei 93—94° liegt. Aus der Krystallart II, die unscharf bei 54—57° schmolz, konnte keine einheitliche Verbindung isoliert werden.

Versuch III. Das Molekularverhältnis Grignardverbindung zu Keton betrug 3:1. In diesem Falle wurde nur eine einzige Krystallart erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 93—94° schmolz und aus reinem Äthyldiphenylcarbinol bestand.

#### D. Versuche mit p-Aminobenzophenon

##### 1. p-Aminobenzophenon + Äthylmagnesiumbromid

Das angewandte p-Amino-benzophenon bildete gelbliche Nadeln vom Schmp. 121—123°.

Versuch I. Molekulares Verhältnis von Grignardverbindung zu Keton 1:2. Die Komponenten wurden bei 0° zur Reaktion gebracht. Es fiel ein pulveriger, gelber Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Äther gründlich gewaschen und dann analysiert wurde.

Mg-Bestimmung: Erhalten 0,0850 g MgSO<sub>4</sub>

Br-Bestimmung: Verbraucht 6,63 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>

N-Bestimmung: Verbraucht 3,90 ccm n/5-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Mg : Br : N = 1 : 0,93 : 1,10

Der gelbe Niederschlag hatte also die Zusammensetzung:



Bei seiner Zersetzung mit Wasser wurde unverändertes p-Aminobenzophenon vom Schmp. 121—123° zurückerhalten.

Versuche II. Das molekulare Verhältnis von Grignard-Verbindung zu Keton war diesmal 1:1; die Komponenten wurden unter Eiskühlung zusammengegeben. Es entstand wiederum ein gelber, pulvriger Niederschlag, der folgende Analysenwerte gab:

Mg-Bestimmung: Erhalten 0,1126 g  $MgSO_4$

Br-Bestimmung: Verbraucht 9,30 ccm n/10- $AgNO_3$

N-Bestimmung: Verbraucht 4,85 ccm n/5- $H_2SO_4$

Mg : Br : N = 1 : 0,99 : 1,04

Es war also wiederum die Verbindung 1:1 entstanden.

Wurde das Molekularverhältnis der Komponenten gleich 3:1 bzw. 6:1 gewählt, so wurden die gelben Niederschläge reicher an Grignardkomponente, ohne daß aber ein bestimmtes stöchiometrisches Verhältnis erreicht wurde.

Wurde bei all diesen Versuchen (molekulares Verhältnis 1:1; 3:1; 6:1) das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt, so resultierte stets unverändertes p-Aminobenzophenon. Ebenso wurde unverändertes Keton erhalten, als beim Molekularverhältnis 1:1 die Reaktionsteilnehmer bei Wasserbadtemperatur aufeinander einwirkten. Das gleiche gilt für das Molekularverhältnis 2:1. Beim Molekularverhältnis 3:1 aber bildete sich in geringer Menge das gesuchte Carbinol.

Versuche III. Die Komponenten wurden im Molekularverhältnis 3:1 bei 0° zusammengegeben, dann wurde das Reaktionsgemisch 5 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt, mit Wasser versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Das erhaltene Produkt war zunächst ölig, erstarrte aber bald zu einer krystallinischen Masse, die in Benzol gelöst wurde. Auf Zusatz von Ligroin schieden sich farblose, kompakte Krystalle vom Schmp. 121—123° aus, die nach Aussehen, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch mit unverändertem p-Aminobenzophenon waren. Beim Verdunsten der Mutterlauge wurden in geringer Menge Krystalle erhalten, die nach dem Abpressen auf Ton bei 100—101° schmolzen. Eine Mischprobe mit Phenyl-p-aminophenyl-äthylcarbinol vom Schmp. 103—104° (vgl. weiter unten), ergab keine Depression. Auch in der Lösungsfarbe

in konz. Schwefelsäure (orangebraun mit grünlich-gelbem Ablauf) stimmten beide Verbindungen überein. Es war also, wenn auch in schlechter Ausbeute, das gesuchte Carbinol entstanden.

Als das Molekularverhältnis gleich 4:1 gewählt wurde, war die Ausbeute an Carbinol weit besser.

Versuch IV. Praktische Darstellung des Carbinols. Man stellt aus 6,72 g Äthylbromid, 1,5 g Magnesium und 50 ccm abs. Äther eine ätherische Lösung von Äthylmagnesiumbromid her und gibt diese zu einer Lösung von 2 g p-Aminobenzophenon in 100 ccm abs. Äther. Dann erwärmt man 5 Stunden auf dem Wasserbad am Rückfluß und arbeitet wie üblich auf. Das zunächst ölige Reaktionsprodukt erstarrt nach einiger Zeit zu farblosen Krystallen, die auf Ton abgepreßt und durch mehrfaches Umfällen aus Benzollösung mit Ligroin gereinigt werden. Das reine Carbinol bildet farblose Krystalle vom Schmp. 103—104°, die sich in konz. Schwefelsäure mit orangebrauner Farbe und grünlich-gelbem Ablauf lösen.

4,659 mg Subst.: 13,535 mg CO<sub>2</sub>, 3,160 mg H<sub>2</sub>O. — 3,176 mg Subst.: 0,178 ccm N (25°, 748 mm).

C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> ON	Ber. C 79,26	H 7,53	N 6,17
	Gef. „ 79,23	„ 7,59	„ 6,32

## 2. p-Amino-benzophenon + Isopropylmagnesiumbromid

Als Isopropylmagnesiumbromid und p-Aminobenzophenon im molekularen Verhältnis 1:1 unter Eiskühlung zur Reaktion gebracht wurden, entstand ein gelber, pulvriger Niederschlag, der gut mit abs. Äther gewaschen und dann analysiert wurde.

Mg-Bestimmung: Erhalten 0,1009 g MgSO<sub>4</sub>

Br-Bestimmung: Verbraucht 9,22 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>

N-Bestimmung: Verbraucht 4,39 ccm n/5-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Mg:Br:N = 1:1,1:1,05

Dem Reaktionsprodukt kommt also die folgende Formel zu:



Bei der Zersetzung der gelben Verbindung mit Wasser wurde in einer Ausbeute von 85<sup>0</sup>/<sub>0</sub> unverändertes p-Aminobenzophenon vom Schmp. 121—123° zurückerhalten.

*Darstellung des Carbinols der Reihe*

Man stellt aus 7,5 g Isopropylbromid 1,5 g Magnesium und 50 ccm abs. Äther eine Grignardlösung her, gibt diese zu einer Lösung von 2 g p-Aminobenzophenon in 100 ccm abs. Äther, erwärmt 5 Stunden auf siedendem Wasserbad und arbeitet wie üblich auf. Dann zieht man das ölige Reaktionsprodukt mit 50 ccm siedendem Ligroin aus und filtriert; aus dem Filtrat krystallisiert zunächst unverändertes p-Aminobenzophenon aus. Die Mutterlauge dieses Ketons gibt neben geringen Mengen eines öligen Produktes farblose Krystalle, die nach mehrfachem Umfällen aus Benzol mit Ligroin bei 71,5 bis 72,5° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure orangebraun lösen. Es liegt hier das gesuchte Phenyl-p-aminophenylisopropylcarbinol vor.

4,725 mg Subst.: 13,815 mg CO<sub>2</sub>, 3,380 mg H<sub>2</sub>O. — 3,373 mg Subst.: 0,180 ccm N (25°, 748 mm).

C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> ON	Ber. C 79,60	H 7,96	N 5,80
	Gef. „ 79,74	„ 8,01	„ 6,02

## 3. p-Aminobenzophenon + n-Butylmagnesiumbromid

n-Butylmagnesiumbromid und p-Aminobenzophenon wurden im molekularen Verhältnis 1:1 unter Eiskühlung zur Reaktion gebracht. Es entstand auch hier ein pulveriger, gelber Niederschlag, der mit abs. Äther gewaschen und dann analysiert wurde.

Mg-Bestimmung: Erhalten 0,1460 g MgSO<sub>4</sub>

Br-Bestimmung: Verbraucht 12,70 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>

N-Bestimmung: Verbraucht 5,57 ccm n/5-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Mg:Br:N = 1:1,04:0,92

Es lag also die folgende Verbindung vor:



Bei der Zersetzung des Additionsproduktes mit Wasser wurde in guter Ausbeute unverändertes Keton erhalten.

*Darstellung des Carbinols der Reihe*

Man stellt aus 11,2 g n-Butylbromid, 1,5 g Magnesium und 50 ccm abs. Äther eine Grignardlösung her, gibt diese zu einer Lösung von 2 g p-Aminobenzophenon in 100 ccm abs. Äther, erwärmt das Reaktionsgemisch 5 Stunden auf siedendem Wasserbad am Rückfluß und arbeitet wie üblich auf. Man erhält

ein öliges Reaktionsprodukt, das man mit kaltem Ligroin auszieht. Beim Abdunsten des Lösungsmittels bleibt eine farblose, krystalline Substanz zurück, die durch zweimaliges Umfällen aus Benzol mit Ligroin rein erhalten wird. Es liegt hier das gesuchte Phenyl-p-aminophenyl-n-butyl-carbinol vor, welches bei 105—106° schmilzt. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist orangebraun.

4,763 mg Subst.: 14,015 mg CO<sub>2</sub>, 3,540 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>ON Ber. C 80,00 H 8,31 Gef. C 80,25 H 8,32

#### 4. p-Aminobenzophenon + Benzylmagnesiumbromid

Wir ließen, entsprechend unseren früheren Versuchen, die Komponenten in ätherischer Lösung unter Eiskühlung im molekularen Verhältnis 1:1 aufeinander einwirken. Es entstand ein pulveriger, gelber Niederschlag, dessen Analyse in erster Annäherung auf die Formel



stimmte.

Mg-Bestimmung: Erhalten 0,1402 g MgSO<sub>4</sub>

Br-Bestimmung: Verbraucht 12,48 cem n/10-AgNO<sub>3</sub>

N-Bestimmung: Verbraucht 5,12 cem n/5-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Mg: Br: N = 1:1,07:0,88

Bei der Spaltung des Additionsproduktes mit Wasser entstand unverändertes Keton. Das Carbinol der Reihe konnte auch dann nicht erhalten werden, als ein Überschuß an Benzylmagnesiumbromid angewandt und die Reaktion bei Wasserbadtemperatur ausgeführt wurde. Es entstand so stets Diphenyl.

### E. Versuche mit p-Dimethylaminobenzophenon

#### 1. Dimethylaminobenzophenon + Äthylmagnesiumbromid

*Verhalten in der Kälte*

Als die ätherischen Lösungen von Äthylmagnesiumbromid und Keton im molekularen Verhältnis  $\frac{1}{2}$ :1 in der Kälte zusammengegeben wurden, entstand ein gelber, pulveriger Niederschlag, der mit abs. Äther gewaschen und dann analysiert wurde.

Mg-Bestimmung: Erhalten 0,0708 g MgSO<sub>4</sub>

Br-Bestimmung: Verbraucht 5,61 cem n/10-AgNO<sub>3</sub>

N-Bestimmung: Verbraucht 3,25 cem n/5-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Mg: Br: N = 1:0,95:1,1

Bei der Zersetzung des Additionsproduktes mit Wasser wurde unverändertes Keton zurückerhalten.

Bei Anwendung des Molekularverhältnisses 1:1 wurde ein gelber Niederschlag erhalten, der die folgenden Analysenwerte gab.

Mg-Bestimmung: Erhalten 0,0447 g  $\text{MgSO}_4$

Br-Bestimmung: Verbraucht 3,61 ccm n/10- $\text{AgNO}_3$

N-Bestimmung: Verbraucht 2,01 ccm n/5- $\text{H}_2\text{SO}_4$

Mg: Br: N = 1:0,97:1,08

Bei der Zersetzung der Verbindung mit Wasser entstand wiederum unverändertes Keton; Ausbeute 92 $\frac{0}{0}$ .

#### *Verhalten in der Wärme*

Zunächst wurde das Molekularverhältnis der Komponenten gleich 1:1 gewählt und der pulvrige, gelbe Niederschlag samt ätherischer Flüssigkeit vor der Zersetzung mit Wasser 5 Stdn. auf siedendem Wasserbad erwärmt. Es konnte, genau wie beim Arbeiten in der Kälte, nur unverändertes Keton vom Schmp. 89—91 $^{\circ}$  isoliert werden. Bei Anwendung des Molekularverhältnisses 2:1 wurde das gleiche Resultat erzielt. Als aber die Komponenten im Molekularverhältnis 3:1 in der Wärme zur Reaktion gebracht wurden, entstand nach der Zersetzung mit Wasser ein öliges Produkt, das nach einiger Zeit i. V. krystallinisch erstarrte und nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin den Schmp. 71—73 $^{\circ}$  zeigte. Die Verbindung löste sich in konz. Schwefelsäure mit braunstichig gelber Farbe und grünem Ablauf. Es lag Phenyl-p-dimethylaminophenyl-äthylcarbinol vor.

#### Präparative Darstellung des Carbinols

Man stellt aus 6,72 g Äthylbromid 1,5 g Magnesium und 50 ccm abs. Äther eine Grignardlösung her, gibt diese zu einer Lösung von 2 g Dimethylaminobenzophenon in 100 ccm abs. Äther und erhitzt das Reaktionsgemisch 5 Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückfluß. Dann arbeitet man wie üblich auf. Das Reaktionsprodukt ist zunächst ölig, erstarrt aber nach kurzer Zeit. Es wird auf Ton abgepreßt und mehrmals aus Ligroin umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 74 $^{\circ}$ , die sich in konz. Schwefelsäure mit braunstichig gelber Farbe und grünem Ablauf lösen.

4,831 mg Subst.: 14,215 mg CO<sub>2</sub>, 3,560 mg H<sub>2</sub>O. — 3,252 mg Subst.:  
0,171 ccm N (26°, 748 mm).

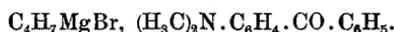
C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> ON	Ber. C 80,00	H 8,28	N 5,50
	Gef. „ 80,25	„ 8,25	„ 5,91

## 2. Dimethylaminobenzophenon + n-Butylmagnesiumbromid

n-Butylmagnesiumbromid und p-Dimethylaminobenzophenon wurden in ätherischer Lösung unter Eiskühlung zur Reaktion gebracht. Molekulares Verhältnis  $\frac{2}{3}$ :1. Es entstand ein pulveriger, gelber Niederschlag, der folgende Analysenergebnisse gab:

Mg-Bestimmung:	Erhalten 0,0705 g MgSO <sub>4</sub>
Br-Bestimmung:	Verbraucht 6,60 ccm n/10-AgNO <sub>3</sub>
N-Bestimmung:	Verbraucht 3,09 ccm n/5-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Mg : Br : N = 1 : 1,13 : 1,06

Es lag also folgende Verbindung vor:



Bei ihrer Zersetzung wurde unverändertes Keton erhalten.

## 3. Dimethylaminobenzophenon + Benzylmagnesiumbromid

Die beiden Komponenten wurden in abs. ätherischer Lösung unter Eiskühlung zur Reaktion gebracht. Molekulares Verhältnis  $\frac{2}{3}$ :1. Es bildete sich wieder ein gelber, pulveriger Niederschlag, der mit abs. Äther gewaschen und dann analysiert wurde.

Mg-Bestimmung:	Erhalten 0,0989 g MgSO <sub>4</sub>
Br-Bestimmung:	Verbraucht 9,60 ccm n/10-AgNO <sub>3</sub>
N-Bestimmung:	Verbraucht 4,31 ccm n/5-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Mg : Br : N = 1 : 1,17 : 1,05

Der Verbindung kommt also die folgende Formel zu:



bei ihrer Zersetzung wurde unverändertes Keton erhalten.

### F. Versuche mit Michlerschem Keton

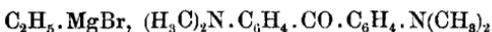
Das angewandte Michlersche Keton kristallisierte in farblosen Nadeln vom Schmp. 172—173°.

*Versuche in der Kälte*

Äthylmagnesiumbromid und Michlersches Keton wurden im molekularen Verhältnis 1:1 in abs. ätherischer Lösung unter Eiskühlung zur Reaktion gebracht. Es bildete sich ein gelber, pulveriger Niederschlag, der folgende Analysenzahlen gab:

Mg-Bestimmung: Erhalten 0,0368 g  $\text{MgSO}_4$   
 Br-Bestimmung: Verbraucht 3,06 ccm n/10- $\text{AgNO}_3$   
 N-Bestimmung: Verbraucht 2,99 ccm n/5- $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 Mg: Br: N = 1:1,0:1,96

Dem Additionsprodukt kommt also folgende Formel zu:



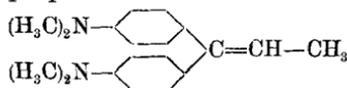
Bei seiner Zersetzung mit Wasser wurde in guter Ausbeute Michlersches Keton vom Schmp. 169—171° zurückerhalten.

Als das Molekularverhältnis gleich 2:1 und 3:1 gewählt wurde, entstanden wiederum gelbe Niederschläge, die aber reicher an Grignardkomponente waren als das obige Produkt; ein bestimmtes stöchiometrisches Verhältnis wurde nicht erreicht. Auch diese Niederschläge gaben bei der Zersetzung mit Wasser unverändertes Michlersches Keton.

*Versuche in der Wärme*

Das Molekularverhältnis, in welchem die Komponenten 5 Stunden lang bei Wasserbadtemperatur aufeinander einwirkten, war zunächst 1:1. Bei der Zersetzung des Reaktionsgemisches mit Wasser konnte nur unverändertes Keton isoliert werden. Bei den Molekularverhältnissen 2:1 und 3:1 war das Endergebnis der Versuche im wesentlichen das gleiche.

Als aber das Molekularverhältnis 4:1 betrug, entstand ein Reaktionsprodukt, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 99—100° schmolz und sich in konz. Schwefelsäure mit grünstichig gelber Farbe löste. Es lag Tetramethyl-diamino-diphenyl-propen



vor, dessen Schmelzpunkt in der Literatur zu 99—100° angegeben ist.