

Über Umsetzungen von Organoberylliumverbindungen mit Phenolen und Thiophenol

Von H. FUNK und R. MASTHOFF

Inhaltsübersicht

Es wird über Umsetzungen von Dimethylberyllium und Diäthylberyllium mit Phenolen und Thiophenol in ätherischer Lösung berichtet. Die entsprechenden Disubstitutionsverbindungen wurden isoliert.

Läßt man bei etwa 25 °C unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre hochgereinigten Stickstoffs auf eine ätherische Dimethylberyllium- bzw. Diäthylberylliumlösung eine ätherische Phenollösung im Überschuß einwirken, so beobachtet man eine heftige Gasentwicklung, verbunden mit der Bildung eines weißen, voluminösen Niederschlages. Nimmt man die Umsetzung bei -90 °C bis -80 °C vor, so bleibt die oben beschriebene Reaktion aus. Erwärmt man diese Lösung auf etwa -70 °C, so beobachtet man eine beginnende Gasentwicklung. Mit steigender Temperatur nimmt die Gasentwicklung zu unter Bildung eines Niederschlages.

Zur näheren Untersuchung dieses experimentellen Befundes wurden Versuche in einer Hochvakuumapparatur kombiniert mit einer GEISSLER-TOEPLER-Pumpe zur quantitativen Gasmessung vorgenommen. So war es möglich, den Verlauf der Reaktionen durch Messung der bei der Substitution der Alkylgruppen durch die Phenoxidgruppen auftretenden Kohlenwasserstoffe über einen größeren Temperaturbereich quantitativ zu verfolgen (Verfahren I). Außerdem wurden Umsetzungen in einer Apparatur vorgenommen, mit deren Hilfe die Substanzen, die die Endprodukte der Reaktionen darstellen, isoliert werden konnten (Verfahren II.)

Nach Verfahren I wurden umgesetzt: Dimethylberyllium mit Phenol, o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol, o-Chlorphenol, m-Chlorphenol und p-Chlorphenol, Diäthylberyllium mit Phenol, p-Kresol und p-Chlorphenol. Es zeigte sich bei diesen Umsetzungen ein weitgehend analoger Reaktionsverlauf. Bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs bis zum Schmelzpunkt des Äthers (-116 °C) sind die Umsatzkomponenten nebeneinander beständig, d. h. in diesem Temperaturbereich ist die Geschwindigkeit der Substitutionsreak-

tion praktisch gleich Null. Oberhalb -80°C setzen Substitutionsreaktionen ein.

Es erfolgt zunächst eine Monosubstitution unter Bildung von Alkylberylliumphenoxiden. Im Temperaturbereich zwischen -55 bis -30°C setzt die Substitution der zweiten Alkylgruppe ein unter Bildung von Berylliumdiphenoxiden.

Nach Verfahren II wurden umgesetzt: Dimethylberyllium mit Phenol, o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol, o-Chlorphenol, m-Chlorphenol, p-Chlorphenol, p-Nitrophenol und Thiophenol, Diäthylberyllium mit Phenol, p-Kresol, p-Chlorphenol und 1,3-Dinitrophenol. Die Endprodukte der Disubstitution wurden isoliert. Es bildeten sich Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{Be}(\text{OR})_2$ bzw. $\text{Be}(\text{SR})_2$ ($\text{R} = \text{Aryl}$ bzw. substituiertes Aryl).

Beschreibung der Versuche

Ätherische Dimethylberylliumlösungen wurden nach einem Verfahren von H. GILMAN und F. SCHULZE¹⁾ durch Umsetzung von Berylliumchlorid mit Methylmagnesiumjodid in absolutem Diäthyläther hergestellt. Das Dimethylberyllium wird aus dem Reaktionsgemisch in einer geschlossenen Umlaufapparatur mit Ätherdampf in eine Vorlage übergetrieben und in Schlibfbüretten gefüllt. Diäthylberyllium wurde nach J. GOUBEAU und B. RODEWALD²⁾ durch Umsetzung von Berylliumchlorid mit Äthylmagnesiumbromid in absolutem Diäthyläther hergestellt. Das Diäthylberyllium wird im Vakuum fraktioniert und unter hochgereinigtem Stickstoff in kleinen Glaskirschen aufbewahrt. Aus diesen Vorratskirschen werden in anaerober Arbeitstechnik ätherische Diäthylberylliumlösungen hergestellt, die in Schlibfbüretten aufbewahrt werden.

A. Umsetzung nach Verfahren I

Als Beispiel nach Verfahren I sei die Umsetzung von 5 ml einer ätherischen Dimethylberylliumlösung mit einem Überschuß an ätherischer Phenollösung (etwa 0,1 g Phenol pro ml Äther) beschrieben. Die Umsetzungen anderer Phenole mit Dimethylberyllium bzw. Diäthylberyllium zeigen einen weitgehend analogen Reaktionsverlauf, so daß auf ihre Beschreibung verzichtet werden kann.

Beschreibung des Versuches: In das Reaktionsgefäß einer Hochvakuumapparatur werden 5 ml Dimethylberylliumlösung aus einer Schlibfbürette eingefüllt. Das Reaktionsgefäß enthält ein Kältethermometer und einen magnetischen Rührer. Die Lösung wird mit flüssigem Stickstoff eingefroren, dann wird die Apparatur evakuiert. Aus einem drehbaren Gefäß wird die ebenfalls gekühlte Phenollösung in das Reaktionsgefäß eingetragen. Es erfolgt die erste quantitative Gasmessung mit Hilfe der GEISSLER-TOEPLER-Pumpe bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs. Entfernt man das Kältebad, so steigt die Temperatur im Reaktionsgefäß langsam an. Beim Schmelzpunkt des Diäthyläthers (-116°C) bildet sich eine Lösung. Eine Gasmessung ergab 0,1 ml Gas. Dann wird die Temperatur unter Magnetrührung weiter erhöht. Bei der Temperatur eines Kohlensäureschnee/Methanolgemisches liegt eine klare Lösung vor. Im Bereich von -75°C bis -60°C setzt eine Gasentwicklung ein. Die Lösung wird etwa 15 Minuten bei -55°C bis -65°C gehalten, dann wird auf -78°C

¹⁾ H. GILMAN u. F. SCHULZE, J. chem. Soc. [London], 2663 (1927).

²⁾ J. GOUBEAU u. B. RODEWALD, Z. anorg. allg. Chem. 258, 162, (1949).

abgekühlt und das entstandene Gas gemessen. Es wurden 20,2 ml Methan abgepumpt. Man entfernt das Kältebad und erwärmt die Lösung auf Zimmertemperatur, anschließend wird mit Hilfe einer Heizplatte 30 Minuten auf 40 °C erwärmt. Während dieser Zeit wird das Reaktionsgefäß von der Hochvakuumapparatur durch Schließen eines Hahnes getrennt. Dann wird auf -78 °C abgekühlt und eine weitere Gasmessung vorgenommen (35,8 ml Methan). Man hydrolysiert mit 2 n Schwefelsäure bei Zimmertemperatur, kühlt auf -78 °C ab und nimmt eine weitere Gasmenge vor (2,5 ml Methan).

Ergebnisse der Gasmessungen:

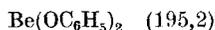
1. Gasmessung bei -195 °C 0 ml
2. Gasmessung bei -116 °C 0,1 ml
3. Gasmessung bei -75 bis -55 °C nach 15 Minuten 20,2 ml
4. Gasmessung nach 30 Minuten langem Erhitzen auf 40 °C 35,8 ml
5. Gasentwicklung nach der Hydrolyse 2,5 ml
6. Gesamtmenge der abgepumpten Gase unter Normalbedingungen 54,04 ml
7. Gasmenge nach Hydrolyse von 5 ml der eingesetzten Dimethylberylliumlösung mit 2 n H₂SO₄ unter Normalbedingungen 55,3 ml.

Zusammenfassendes Ergebnis: Bei sehr tiefen Temperaturen (-195 °C) sind Dimethylberyllium und Phenol in ätherischer Lösung nebeneinander beständig. Alle Komponenten einschließlich des Lösungsmittels sind fest. Beim Schmelzpunkt des Äthers bildet sich eine Lösung, in der Phenol neben Dimethylberyllium vorliegt ohne merklich zu reagieren. Oberhalb etwa -80 °C erfolgt eine Reaktion unter Bildung von Methan und von Methylberylliumphenoxid. Unterhalb etwa -55 °C erfolgt die Substitution der zweiten Alkylgruppe unter den angegebenen Versuchsbedingungen noch nicht, oberhalb -55 °C führt die Umsetzung zu Berylliumdiphenuoxid, das sich als weißer Niederschlag absetzt. Wie oben bereits erwähnt, verlaufen die übrigen auf diese Weise untersuchten Umsetzungen analog.

B. Umsetzungen nach Verfahren II

1. Umsetzung von Dimethylberyllium mit Phenol in Äther

5 ml ätherischer Dimethylberylliumlösung werden aus einer Schliffbürette in anaerober Arbeitstechnik in einen Reaktionskolben eingetragen. Die Lösung wird auf -78 °C abgekühlt und anschließend mit einer ebenfalls auf -78 °C gekühlten ätherischen Phenollösung (etwa 2 g Phenol in 10 ml Äther) versetzt. Es entsteht eine klare Lösung ohne sichtbare Gasentwicklung. Entfernt man das Kältebad, so beobachtet man bei -60 °C eine Gasentwicklung unter Bildung einer weißen Trübung. Der Kolben wird anschließend etwa 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, die ausgefallene Substanz isoliert, mit absolutem Äther nachgewaschen und etwa 2 Stunden im Vakuum einer Ölpumpe getrocknet.



ber.: Be 4,62%; C 73,83%; H 5,16%;

gef.: Be 4,66%; C 71,58%; H 4,67%.

Die Substanz ist mit der von H. FUNK und F. ROGLER³⁾ auf anderem Wege erhaltenen identisch. Sie bildet ein rein weißes leichtes Pulver, unlöslich in KW wie Benzol, Xylol, Hexan, Cyclohexan, ebenfalls unlöslich in CCl₄, Diäthyläther, THF, Aceton, Dioxan, schwer löslich in Methanol, merklich löslich in Äthanol. In Piperidin, Pyridin, Chinolin und Morpholin löst sie sich in der Siedehitze auf. Aus solchen Lösungen lassen sich kristalline Addukte erhalten.

³⁾ H. FUNK u. F. ROGLER, Z. anorg. allg. Chem. **252**, 323 (1944).

2. Umsetzung von Diäthylberyllium mit Phenol in Äther

Die Umsetzung wird wie unter 1. beschrieben vorgenommen. Auch hier entsteht bei -78°C zunächst eine klare Lösung, die sich beim Erwärmen zwischen -40°C und -20°C langsam unter Gasentwicklung eintrübt und zu einem festen weißen Produkt führt. Isolierung wie unter 1.

$\text{Be}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ (195,2)
 ber.: Be 4,62%; C 73,83%; H 5,16%;
 gef.: Be 4,88%; C 73,35%; H 5,93%.

3. Umsetzung von Dimethylberyllium mit o-Kresol bzw. m-Kresol bzw. p-Kresol in Äther

Die Umsetzung erfolgte analog wie unter 1. beschrieben. Bei -78°C liegt eine klare Lösung vor, die sich zwischen -70 und -30°C unter Gasentwicklung trübt und zu einer weißen Substanz führt. Isolierung wie unter 1.

$\text{Be}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2$ (223,3) ber.: Be 4,04%; C 75,31%; H 6,32%;
 gef.: Be 4,18%; C 74,68%; H 6,49%.
 $\text{Be}(\text{m-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2$ (223,3) ber.: Be 4,04%; C 75,31%; H 6,32%;
 gef.: Be 4,14%; C 73,82%; H 6,39%.
 $\text{Be}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2$ (223,3) ber.: Be 4,04%; C 75,31%; H 6,32%;
 gef.: Be 4,05%; C 74,02%; H 6,30%.

4. Umsetzung von Diäthylberyllium mit p-Kresol in Äther

Die Umsetzung erfolgt wie unter 1. beschrieben.

Bei -50°C beobachtet man eine Gasentwicklung unter Bildung einer weißen Substanz. Isolierung wie unter 1.

$\text{Be}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2$ (223,3) ber.: Be 4,04%; C 75,31%; H 6,32%;
 gef.: Be 3,97%; C 73,97%; H 6,41%.

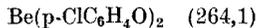
5. Umsetzung von Dimethylberyllium mit o-Chlorphenol bzw. m-Chlorphenol bzw. p-Chlorphenol

Die Umsetzung erfolgt wie unter 1. beschrieben: Bei -78°C bildet sich eine klare Lösung, zwischen -50 und -20°C beobachtet man eine Gasentwicklung verbunden mit einer Substanzausscheidung. Die Lösung wird etwa 2 Stunden bei 25°C stehen gelassen, anschließend mit etwa 5–10 ml gereinigtem und getrocknetem Hexan versetzt, da die Substanz in Äther merklich löslich ist. Isolierung wie unter 1. Als Waschflüssigkeit dient Hexan.

$\text{Be}(\text{o-ClC}_6\text{H}_4\text{O})_2$ (264,1) ber.: Be 3,41%; C 54,57%; H 3,06%;
 gef.: Be 3,70%; C 53,88%; H 3,50%.
 $\text{Be}(\text{m-ClC}_6\text{H}_4\text{O})_2$ (264,1) ber.: Be 3,41%; C 54,57%; H 3,06%;
 gef.: Be 3,69%; C 54,40%; H 3,51%.
 $\text{Be}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{O})_2$ (264,1)
 ber.: Be 3,41%; C 54,57%; H 3,06%;
 gef.: Be 3,05%; C 54,01%; H 3,49%.

6. Umsetzung von Diäthylberyllium mit p-Chlorphenol in Äther

Die Umsetzung erfolgt wie unter 1. beschrieben. Bei etwa -45°C beginnt eine schwache Gasentwicklung unter Bildung einer weißen Trübung. Die Probe wird bei Zimmertemperatur etwa 2 Stunden stehen gelassen, dann mit 5–10 ml gereinigtem und getrockneten Hexan versetzt und nach etwa 15 Minuten isoliert. Als Waschflüssigkeit dient Hexan.

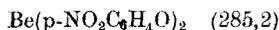


ber.: Be 3,41%; C 54,57%; H 3,06%;

gef.: Be 3,51%; C 53,28%; H 3,59%.

7. Umsetzung von Dimethylberyllium mit p-Nitrophenol in Äther

Die Umsetzung erfolgt wie unter 1. beschrieben. Bei -78°C bildet sich zunächst eine klare leicht gelb gefärbte Lösung, die bei etwa -40°C unter Gasentwicklung einen braun-gelben Niederschlag bildet. Nach etwa 1 Stunde wird der Niederschlag wie unter 1. beschrieben isoliert.



ber.: Be 3,16%; C 50,53%; H 2,83%; N 9,82%;

gef.: Be 3,62%; C 49,40%; H 3,13%; N 9,74% (nach DUMAS).

8. Umsetzung von Diäthylberyllium mit 1,3-Dinitrophenol

1 g 1,3-Dinitrophenol wird in einem Gemisch von 5 ml Benzol und 5 ml Äther mit 5 ml ätherischer Dimethylberylliumlösung bei -78°C umgesetzt. Bei etwa -40 bis -30°C beobachtet man eine Gasentwicklung unter Bildung eines rot-braunen Niederschlages. Vor der Isolierung wird das Gemisch etwa 20 Minuten auf 40°C erwärmt. Isolierung wie unter 1.

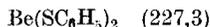


ber.: Be 2,40%; C 38,41%; H 1,61%; N 14,93%;

gef.: Be 2,23%; C 39,39%; H 2,22%; N 14,09% (nach DUMAS).

9. Umsetzung von Dimethylberyllium mit Thiophenol in Äther

5 ml ätherischer Dimethylberylliumlösung werden mit 2 g Thiophenol in 10 ml Äther bei -78°C gemischt. Bei etwa -40 bis -20°C trübt sich die Lösung unter Gasentwicklung. Die Lösung wird etwa 20 Minuten auf Zimmertemperatur gehalten, dann mit 5–10 ml Hexan versetzt. Der Niederschlag wird wie üblich isoliert. Als Waschflüssigkeit dient Hexan. Die Substanz ist gegenüber Luftfeuchtigkeit sehr empfindlich.



ber.: Be 3,96%; C 63,39%; H 4,43%;

gef.: Be 3,95%; C 62,19%; H 4,72%.

Halle (Saale), Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. April 1963.