

Über die Einwirkung von Halogenalkylen auf Alkylmagnesiumhaloide

von

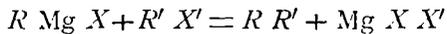
Ernst Späth.

Aus dem I. chemischen Institute der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1913.)

Historisches und Ergebnisse.

Der alten Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Zinkalkylen und Alkylhaloiden war wegen der Umständlichkeit des Arbeitens mit Zinkalkylen nur eine beschränkte Verwendung zuteil geworden. Nachdem durch Grignard die leicht darstellbaren Alkylmagnesiumhaloide und ihre ausgedehnte Anwendung zu Synthesen erschlossen waren, schien auch die Reaktion



(wobei R ein Alkoholradikal und X ein Halogen bedeutet) leicht zur Darstellung verschiedener Kohlenwasserstoffe und deren Abkömmlinge brauchbar zu sein.

Houben¹ berichtet im Jahre 1903 als erster über eine Darstellung von Äthylbenzol aus Methylmagnesiumjodid und Benzylchlorid sowie über einen negativen Versuch. Ein Jahr

¹ Houben, Ber. der Deutschen chem. Ges., 36, 3083 (1903).

später führt Tiffeneau¹ aus, daß die eben angeführte allgemeine Reaktion in manchen Fällen eintreten könne. Gomberg und Cone² haben gelegentlich ihrer Arbeiten über das Triphenylmethyl eine Reihe von Umsetzungen des sehr reaktionsfähigen Triphenylmethylchlorids mit Alkylmagnesiumhaloiden studiert und die ersten guten Resultate bei dieser Reaktion erhalten. Auch die Einwirkung von Halogenäther auf Alkylmagnesiumverbindungen findet meist ziemlich leicht statt und wurde eingehend untersucht.³

Grignard⁴ konnte in Glykolchlorhydrinen Ersatz des Chlors durch Alkyl in ähnlicher Weise durchführen. Schließlich erhielt L. Henry⁵ aus Pentamethylbromäthan und Methylmagnesiumbromid Hexamethyläthan.

Seitdem ist trotz der großen Zahl der Arbeiten über Alkylmagnesiumverbindungen nur wenig in dieser Richtung gearbeitet worden, wohl deshalb, weil nur in wenigen Fällen die Reaktion glatt verläuft.

Als ich gelegentlich einer Darstellung von *p*-Methoxybenzylbromid eine außerordentliche Beweglichkeit des Bromatoms in diesem Körper beobachtete, erwartete ich, daß er sich leicht mit Alkylmagnesiumhaloiden umsetzen werde. Dies trat bei den Alkylmagnesiumchloriden und Bromiden glatt ein, indem Homologe des Anisols entstanden. Die Alkylmagnesiumjodide reagierten mit Anisylbromid in der Hauptsache in anderer Weise. Die aliphatischen Jodide führten zu Dianisyl

¹ Tiffeneau, *Compt. rend.*, *139*, 481 (1904).

² Gomberg und Cone, *Ber. der Deutschen chem. Ges.*, *39*, 1461, 2957 (1906). Siehe auch Schmidlin, *Ber. der Deutschen chem. Ges.*, *39*, 4186 (1906).

³ Grignard, *Compt. rend.*, *138*, 1048 (1904); Hamonet, *Compt. rend.*, *138*, 813, 975 (1904); *139*, 59 (1904); *144*, 1217 (1907); Houben und Führer, *Ber. der Deutschen chem. Ges.*, *41*, 4990 (1908); J. Zeltner und Tarassano, *Ber. der Deutschen chem. Ges.*, *43*, 941 (1910); Lespieau und Bresch, *Compt. rend.*, *156*, 712 (1913).

⁴ Grignard, *Compt. rend.*, *141*, 44 (1905); *Ann. de la Chim. et Phys.* (8), *10*, 23 (1905).

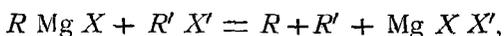
⁵ L. Henry, *Compt. rend.*, *142*, 1075 (1906).

und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die aromatischen zu komplizierten Verbindungen.

Da ich im Anisylbromid wieder ein Halogenalkyl gefunden hatte, welches sich zur Umsetzung mit Organomagnesiumverbindungen gut eignet, versuchte ich die Unsicherheit, die noch immer zur Ausnützung dieser so allgemeinen Reaktion hindert, zu beseitigen, indem ich an einer Reihe von Beispielen festzulegen trachtete, welche Alkyltypen sich für diese Reaktion besonders fähig erweisen. Auch schien es mir wichtig, zu erfahren, ob die beim Anisylbromid beobachtete Tatsache, daß die Alkylmagnesiumjodide in wesentlich anderer Weise reagieren als die Bromide und Chloride, eine auch in anderen Fällen zutreffende Eigenschaft ist, die besonders deshalb von Interesse wäre, weil wohl der größere Teil der »Grignardsynthesen« mit Alkylmagnesiumjodiden ausgeführt worden ist.

Im folgenden wurden Halogenalkyle verschiedener Art auf Alkylmagnesiumhaloide zur Einwirkung gebracht und dabei eine große Mannigfaltigkeit des Reaktionsverlaufes beobachtet.

Als erstes Produkt der Einwirkung von Halogenalkylen auf Alkylmagnesiumverbindungen nehme ich die Bildung der freien Alkyle an



was seit der Auffindung des Triphenylmethyls und auch aus dem Ergebnis anderer Untersuchungen sehr möglich erscheint. Der Umsatz wird wesentlich von der Geschwindigkeit, mit der die freien Alkyle sich bilden, abhängig sein. Denn da die meisten freien Alkyle noch nicht hergestellt werden konnten, darf man wohl schließen, daß sie nur kurze Zeit existenzfähig sind und sich rasch weiter umsetzen. Von diesen Gesichtspunkten aus konnte ich nachstehende Reaktionen der freien Alkyle beobachten:

- I. $R + R' = RR'$,
- II. $R + R = RR$,
- III. $R + R' = R_{-H} + R'_{+H}$,
- IV. $R + R = R_{-H} + R_{+H}$,
- V. $R_{-H} + R' + R'' = R'R_{-H}R''$.

Nach Abegg's Theorie¹ der Grignard'schen Reaktion wäre die Einwirkung der Halogenalkyle auf Alkylmagnesiumhaloide unter Annahme polarer Valenzen derart aufzufassen, daß der Rest R^+ der Halogenalkyle mit dem R^- der Grignard'schen Verbindungen zu einem Kohlenwasserstoff RR' sich vereinigt, in dem kaum mehr von einer verschiedenen Polarität die Rede sein kann. Durch die Abegg'sche Hypothese ist wohl erklärt, daß infolge des Bestrebens, die zur Reaktion gebrachten Stoffe mit Alkylen verschiedener Polarität zum Verschwinden bringen zu lassen, nicht polarisierte Kohlenwasserstoffe entstehen können, aber unklar bleibt, warum in einem Falle Verkettung der Alkyle, im anderen die Reaktionen III und IV bevorzugt werden.

Soweit man das Ganze nach den experimentellen Resultaten überblicken kann, hat es den Anschein, als ob bei der Einwirkung freier Alkyle aufeinander alle diese Reaktionen, wenn sie konstitutiv möglich sind, gleichzeitig doch mit verschiedener Geschwindigkeit stattfinden.

Präparativ ist die erste Reaktion von großer Wichtigkeit, weil dadurch die Synthese der verschiedensten Verbindungen ermöglicht wird. Wendet man die polare Anschauung auf diese Verhältnisse an, so ergibt sich daraus, daß besonders jene Alkyle, die ausgeprägt positiv sind, wie z. B. Triphenylmethyl, Diphenylmethyl, *p*-Methoxybenzyl und viele tertiäre, die Fähigkeit haben, sich mit sich selbst und anderen Alkylen zu binden, vorausgesetzt, daß nicht sterische Behinderungen die erhöhte Affinität überlagern.

Da sich Alkyle ähnlicher Konstitution bei dieser Reaktion nicht analog verhielten, bespreche ich im folgenden die Resultate bei bestimmten Alkyltypen.

Die aliphatischen Alkyle mit ihrer wenig positiven Natur geben im Sinne der Reaktion I nur schlechte Ausbeuten. Eine Ausnahmstellung nimmt wie auch in anderen Fällen das Methyl ein, das sich mit einem zweiten Methyl nicht etwa nach Reaktion IV umsetzt, sondern fast quantitativ Äthan bildet.

¹ R. Abegg, Ber. der Deutschen chem. Ges., 38, 4113 (1905).

Dieses Resultat ist in Übereinstimmung mit der von Kolbe¹ aufgefundenen Bildung von Äthan durch Elektrolyse von essigsaurem Kalium, wobei bekanntlich die an der Kathode sekundär entstandenen Methylgruppen sich zu Äthan vereinigen sowie mit der Äthansynthese aus Zink und Jodmethyl.² Im Gegensatz zu diesem Befunde steht eine offenbar unrichtige Angabe von Pierre Jolibois,³ nach welcher bei der Herstellung von Methylmagnesiumjodid ein Gasgemisch mit einem Drittel des Volumens an Äthylen und zwei Dritteln Methan entstehen soll. Daß das Methyl nur schwer oder gar nicht Äthylen bildet, geht auch aus den Versuchen von Gomberg und Cone⁴ hervor, nach welchen bei Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Triphenylmethylchlorid kein Äthylen nachgewiesen werden konnte.

In ganz anderer Weise setzt sich Äthylmagnesiumhaloid mit Halogenäthyl um. Es entstehen nach Reaktion IV fast gleiche Mengen von Äthan und Äthylen und nur wenig *n*-Butan. Die Bildung von Äthylen und Äthan braucht in diesem Falle nicht als eine Reaktion des freien Äthyls aufgefaßt zu werden, sondern könnte auch auf andere Weise erklärt werden. Zelda Kahan⁵ fand nämlich, daß die Alkyljodide beim Erhitzen wesentlich in Olefin und Jodwasserstoff gespalten werden. Obwohl die Dissoziation des Jodäthyls erst bei 192° deutlich beginnt, ist es gut möglich, daß diese Spaltung in geringem Maße schon bei niedriger Temperatur stattfindet. Der dadurch neben Äthylen gebildete Jodwasserstoff befreit dann aus dem Äthylmagnesiumhaloid eine dem Äthylen gleiche Menge Äthan. Immerhin möchte ich diese Anschauung, die wohl in manchen Fällen eine Rolle spielen mag, hier nur beschränkt anwenden. Denn es sind genug Beispiele⁶ bekannt, welche zeigen, daß das Äthyl sich lieber zu Äthan und Äthylen umsetzt als *n*-Butan

¹ Kolbe, *Annalen der Chemie*, *69*, 279 (1849).

² Frankland, *Annalen der Chemie*, *71*, 213 (1849).

³ Pierre Jolibois, *Compt. rend.*, *156*, 712 (1913).

⁴ Gomberg und Cone, *Ber. der Deutschen chem. Ges.*, *39*, 2, 963 (1904).

⁵ Zelda Kahan, *Journ. Chem. Soc., London*, *93*, 132 (1908); *Chem. Zentr.*, 1908, I, 1040.

⁶ Unter anderen Bunge, *Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.*, *21*, 551 (1883).

bildet, wo aber das von Kahan¹ angegebene Verhalten nicht eintreten kann.

Auch der Umstand, daß aus Äthylmagnesiumjodid und *n*-Propyljodid ein Gas von fast gleicher Zusammensetzung erhalten wurde wie aus *n*-Propylmagnesiumjodid und Äthyljodid, spricht dafür, daß zuerst die freien Alkyle sich bilden und die weiter reagieren.

Bei der Wechselwirkung verschiedener aliphatischer Alkyle aufeinander komplizieren sich die Verhältnisse, indem sowohl Umsetzungen der gleichen als auch der verschiedenen Alkyle stattfinden können. Die Anzahl der möglichen Verbindungen wird dadurch groß, läßt sich aber in vielen Fällen, wenn man die Einwirkung der gleichen Alkyle kennt, gut übersehen. Zumeist sind die Ausbeuten nach Reaktion I ziemlich schlechte, indem Olefine und Paraffine vom gleichen Kohlenstoffgehalt der beteiligten Alkyle entstehen. Nur das Methyl ist zur Verkettung befähigter als die anderen aliphatischen Alkyle. Die Ausbeuten, die in diesem Falle durch Analyse des aufgefangenen Gemisches von Äthan und Methan leicht bestimmt oder kontrolliert werden können, sind zumeist recht gute.

Viel günstiger liegen die Verhältnisse, wenn die Alkyle im Sinne der polaren Anschauung durch Substitution positiver geworden sind. So ist es leicht erklärlich, daß Halogenäther und Chlorhydrine,¹ die einzigen in dieser Richtung genauer untersuchten Verbindungen, sehr gute Ausbeuten liefern. Mit Berücksichtigung dieser Eigentümlichkeit werde ich gelegentlich noch einige Versuche anstellen.

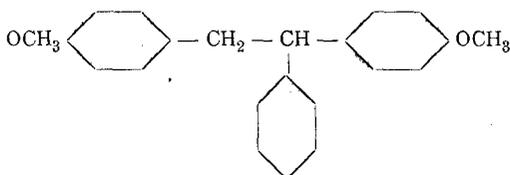
Phenylmagnesiumhaloid vermag sich, wenn man den größten Teil des Äthers abdestilliert, mit aliphatischen Halogenalkylen beim Erhitzen ziemlich leicht umzusetzen, indem neben Benzol und Diphenyl die entsprechenden substituierten Benzole in Ausbeuten von 20 bis 51% erhalten würden. Die Ausbeuten sind besser, wenn man Phenylmagnesiumbromid auf Chlor- oder Bromalkyle einwirken läßt und Jodide vermeidet, eine auch später oft beobachtete Erscheinung. Wo es sich darum handelt,

¹ Vorher zitiert.

Alkyle in bestimmten Stellungen einzuführen, ist die Methode gut zu verwenden.

Brombenzol reagiert mit Phenylmagnesiumbromid nur langsam und erst bei höherer Temperatur unter Bildung von Diphenyl.

Benzylhaloide und deren Substitutionsprodukte setzen sich meist sehr glatt mit Alkylmagnesiumhaloiden unter Austausch des Halogens gegen Alkyl um. Besonders am *p*-Methoxybenzylbromid wurde eine Reihe derartiger Umsetzungen studiert. Die Jodide geben auch hier schlechtere Ausbeuten oder einen ganz anderen Reaktionsverlauf. Während aus Phenylmagnesiumbromid und *p*-Methoxybenzylbromid leicht 1-Phenyl, 2-*para* Methoxyphenyläthan entstand, bildete sich bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid auf *p*-Methoxybenzylbromid ein Körper, dem wahrscheinlich folgende Konstitution zukommt.



Der Bildung einer Verbindung dieser Konstitution müßte die Entstehung des Radikals $\text{OCH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} \cdot$ vorangehen, das als wahrscheinlich sehr reaktionsfähiges Alkyl andere leicht binden wird. In diesem Falle scheint das *p*-Methoxybenzyliden seine Bildung einer Dissoziation des *p*-Methoxybenzylbromids zu verdanken, die, wie ich fand, auch schon bei Zimmertemperatur eintritt.

In ähnlicher Weise erhielt ich aus Benzylchlorid stets geringe Mengen 1, 2, 3-Triphenylpropan, das seine Entstehung der Verkettung zweier Benzyle mit einem Benzyliden verdankt.

Ersatz des Halogens durch Alkyl tritt auch in Halogenverbindungen sekundärer und tertiärer aromatischer Alkohole, die ja bekanntlich aus Aldehyden und Ketonen durch magnesiumorganische Verbindungen leicht erhältlich sind, ziemlich gut ein.

Schädlich wirkt bei diesen Verbindungen die leichte Abspaltbarkeit von Halogenwasserstoff unter Bildung von Olefinen.

Je mehr Phenylgruppen in ein aliphatisches Halogenalkyl eintreten, desto besser werden die Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen nach Reaktion I. Dies zeigen die beim Diphenylbrommethan und Triphenylchlormethan untersuchten Beispiele.

Der mehr aliphatische Charakter des α -Bromnaphthalins bekundete sich auch bei dieser Reaktion, indem bei einer Umsetzung zum großen Teil Naphthalin und a, a' Dinaphtyl entstanden.

Will man also die Verkettung zweier Alkyle durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Alkylmagnesiumhaloide durchführen, so wird man folgendes zu berücksichtigen haben: Bei der Vereinigung aliphatischer Alkyle wird nur dann eine gute Ausbeute zu erwarten sein, wenn das eine Alkyl Methyl oder ein tertiärer ist, oder wenn durch Eintritt von verschiedenen Gruppen der positive Charakter des Alkyls verstärkt worden ist. Aromatische und aromatisch-aliphatische Alkyle geben sowohl untereinander als auch mit aliphatischen zumeist gute Resultate. Zur Vermeidung von Nebenreaktionen arbeitet man zweckmäßig mit Chloriden oder Bromiden.

Allgemein Experimentelles.

Die Alkylmagnesiumhaloide wurden in der Weise hergestellt, daß zu dem in absolutem Äther befindlichen Magnesium (Kahlbaums Magnesiumspäne nach Grignard) erst wenig Halogenalkyl bis zum Beginn der Einwirkung hinzugefügt wurde, dann tropfenweise immer so viel, daß kein großer Überschuß in der Lösung vorhanden war, bis schließlich die berechnete Menge verbraucht war. Gewöhnlich blieb noch etwas Magnesium infolge teilweiser Einwirkung von Halogenalkyl auf das Alkylmagnesiumhaloid zurück, das entweder durch neuerliches Hinzufügen von Halogenalkyl in Lösung gebracht wurde oder durch Abgießen der Lösung getrennt werden konnte. In manchen Fällen, wo die Nebenreaktion langsam verläuft, so beim Methyljodid und Brombenzol, braucht man weniger vorsichtig verfahren.

Hatte das zur Verwendung gelangende Halogenalkyl ein ziemlich bewegliches Halogen, so konnte die Einwirkung auf die bereitete »Grignardlösung« ohne weiteres vorgenommen werden. Fand vermutlich die Einwirkung langsamer statt, so wurde zuerst der größte Teil des Äthers am Wasserbade abdestilliert und dann die Reaktion vorgenommen.

Da ich in einigen Fällen auch die gasförmigen Reaktionsprodukte bestimmte, erforderte die Einwirkung eine zweckmäßige Apparatur, die ich späterhin als einfachen und genaueren Apparat bezeichnen will. Der einfache Apparat bestand aus einem kleinen 50 bis 60 cm^3 fassenden dickwandigen Reaktionsgefäß, das mittels eines gutpassenden Kautschukstöpsels verschließbar war. Durch eine Bohrung ragte ein kleiner, aber gut wirkender Schlangenkühler empor, der oben als dicke Kapillare auslief und viermal rechtwinkelig umgebogen war, derart, daß die aus dem Gefäß durch den Kühler entweichenden Gase in einer pneumatischen Wanne mittels eines Kolbens oder Meßzylinders aufgefangen werden konnten. Die Kapillare war an ihrem Ende durch ein Bunsenventil verschließbar. Da das Reaktionsgefäß meist zur Hälfte gefüllt war und der Kühler nur ein kleines Innenvolumen hatte, betrug der innere Gasraum nur 30 bis 35 cm^3 . Wurden 100 cm^3 des sich entwickelnden Gases zunächst gesondert aufgefangen, so war das nachströmende Gemisch fast luftfrei. Diese Anordnung konnte nur angewendet werden, wenn der Umsatz nicht allzu rasch verlief. Bei heftiger Einwirkung war der genauere Apparat nötig. Dieser unterschied sich vom einfachen Apparat nur dadurch, daß der Kautschuk noch eine Bohrung hatte, durch welche ein kleiner, zweckmäßig gebogener Tropftrichter in das Reaktionsgefäß hineinragte. Durch ein mit Quecksilber gefülltes Heberrohr konnte man leicht den im Tropftrichter nötigen Überdruck erzeugen, um das dort befindliche Halogenalkyl in dem Maße in das Gefäß hineintropfen zu lassen, als es durch die Reaktion verbraucht wurde.

Bei den Umsetzungen schieden sich gewöhnlich die Magnesiumsalze infolge ihrer Schwerlöslichkeit im Äther oder in den Reaktionsprodukten krystallinisch ab. Am leichtesten fand dies beim Chlorid und Bromid statt. Das Magnesiumjodid

erstarrte meist erst beim Erkalten. Dadurch war man oft imstande, das Fortschreiten der Reaktion zu verfolgen.

Die aufgefangenen Gase enthielten meist Spuren von Äther oder anderen niedrig siedenden Flüssigkeiten, die jedoch zum größten Teil durch Schütteln mit kaltem Wasser entfernt werden konnten. Die Gase, die bei den Reaktionen entstanden, waren gewöhnlich ein Gemisch von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Die Bestimmung der Olefine geschah durch Absorption mittels Brom. Die in einem Meßzylinder aufgefangenen Gase wurden mit einem Kautschukstöpsel, durch dessen Bohrung ein umgebogener Hahntrichter ragte, geschlossen. Nachdem in einer pneumatischen Wanne bei geöffnetem Hahn und gleichem Flüssigkeitsstand die Volummessung vorgenommen worden war, wurde der Hahn geschlossen, etwas Brom in den Trichter gegeben und durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes das Brom langsam in den Zylinder einfließen gelassen. Nach mehrmaligem guten Umschütteln wurde der Hahn unter Wasser geöffnet und so lange geschüttelt und eventuell noch Brom hinzugegeben, bis keine nennenswerte Volumsverminderung mehr eintrat. Nun wurde der Hahn, natürlich den Stöpsel zu unterst, geöffnet, etwas Wasser ausfließen gelassen und konzentrierte Kalilauge durch den Trichter und vorsichtiges Neigen des Meßzylinders hineingebracht. Beim Umschütteln wurde das überschüssige Brom gebunden und nun das Volumen der Paraffine abgelesen.

Ferner wurden die Molekulargewichte der Gase nach der Ausströmungsmethode bestimmt. Sie wurde in einem einfachen Apparate mit ziemlich kurzen Ausströmungszeiten, wie ihn Bunsen beschreibt, vorgenommen. Für das Überleiten des Gases in den Apparat wurde folgendes vorgesehen: Das in einem Meßzylinder befindliche Gas war durch einen Kautschukstöpsel mit zwei Bohrungen verschließbar. Durch die eine Bohrung ragte eine starke, weitere Kapillare, die außen zweimal rechtwinklig umgebogen und durch einen Hahn verschließbar war, ein kurzes Stück hinein. Durch die andere Bohrung ging eine ähnliche, aber bis auf den Boden des Meßzylinders gehende Kapillare. Für den Gebrauch wurden die im Stöpsel befindlichen Kapillaren luftfrei mit Wasser gefüllt und der

Zylinder verschlossen. Nun wurde die kürzere Kapillare durch einen Schlauch mit einem mit Wasser gefüllten höher hängenden Trichter verbunden und die beim Ansetzen des Schlauches etwa hineingekommene Luft durch Drücken mit den Fingern emporgetrieben. Die andere Kapillare war mit einem kurzen Vakuumschlauch und einem Einleitungsrohr mit einem kleinen Destillierkölbchen verbunden, das zur Aufnahme des mitgerissenen Wassers diente. An das Kölbchen schloß ein Chlorkalziumrohr und ein kurzes, mit etwas Phosphorperoxyd beschicktes Rohr, das mit dem eigentlichen Apparate verbunden war. Zur Messung wurde der Hahn der kurzen Kapillare geöffnet und durch vorsichtiges Drehen des anderen Hahnes das Wasser aus der zweiten Kapillare vertrieben. Nun wurde mit der anderen inzwischen evakuierten Apparatur verbunden und die Bestimmung vorgenommen.

Die bei den Umsetzungen entstehenden festen und flüssigen Reaktionsprodukte wurden vorsichtig mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die abgeschiedenen öligen und festen Stoffe wurden gewöhnlich mit Äther aufgenommen, getrennt und die ätherische Lösung durch Chlorkalzium getrocknet. Die weitere Verarbeitung geschah durch Destillation oder Krystallisieren.

Versuche.

Methylmagnesiumjodid und Jodmethyl.

Eine aus 2·43 g Magnesium und 14·5 g Jodmethyl bereitete und vom Äther möglichst befreite Lösung wurde mit 10 g Jodmethyl im einfachen Apparat mehrere Stunden im Glycerinbade auf 60 bis 70° erwärmt. Als konstante Gasentwicklung eingetreten war, entwickelten sich in der Minute ungefähr 2 cm³ Gas. Nachdem sich 900 cm³ gebildet hatten, wurde die Einwirkung unterbrochen. Das Gas bestand aus fast reinem Äthan, wie eine Brombehandlung und eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Ausströmungsmethode bewies.

Von 450 cm³ Gas bei 750 mm und 18° blieben nach der Brombehandlung 448 cm³ bei demselben Druck und derselben Temperatur ungebunden zurück. Demnach war Äthylen, wenn überhaupt, nur in Spuren vorhanden. Die Effusions-

zeiten betragen in Sekunden: Für das zu bestimmende Gemisch 10·4, 10·4, 10·3, 10·4, im Mittel 10·37, für Luft 10·2, 10·3, 10·1, 10·2, im Mittel 10·2. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht des aufgefangenen Gases zu 29·84, in guter Übereinstimmung mit dem Molekulargewicht des Äthans 30·05.

Da 900 cm^3 feuchtes Gas bei 18° und $750\cdot5\text{ mm}$ Luftdruck bei 0° und 760 mm 815 cm^3 ausmachen und $2\cdot116\text{ g}$ oder $1\cdot579$ Liter Äthan theoretisch sich gebildet haben sollten, stellt sich die Ausbeute von Äthan auf 51·6 Prozent. Da die Gasentwicklung beim Unterbrechen des Versuches noch nicht aufgehört hatte, ist es sicher, daß die Ausbeute durch weiteres Erhitzen noch bedeutend erhöht wird.

Äthylmagnesiumbromid und Bromäthyl.

Eine aus $2\cdot43\text{ g}$ Magnesium und 11 g Bromäthyl hergestellte und konzentrierte Lösung wurde im einfachen Apparat mit 11 g Bromäthyl auf 50 bis 60° erwärmt. Die Entwicklung von Kohlenwasserstoffen war eine bedeutend lebhaftere als bei dem vorangehenden Versuch mit Methyljodid. In den ersten 10 Minuten hatten sich fast 500 cm^3 , nach 9 Stunden unter allmählichem Nachlassen der Reaktion 2360 cm^3 Gas bei 19° und 752 mm Luftdruck gebildet. Das dem Reaktionsgefäß entweichende Gasgemisch hatte sowohl am Anfang als auch später fast die gleiche Zusammensetzung.

490 cm^3 Gas, das zu Beginn der Einwirkung aufgefangen worden war, hinterließ bei der Brombehandlung 250 cm^3 Gas, was einer Verminderung des Volumens von $1:0\cdot510$ bedeutet. Ein später gebildetes Gemisch von 540 cm^3 gab, als es in derselben Weise behandelt wurde, 275 cm^3 durch Brom nicht angreifbares Gas, was einer Volumverminderung $1:0\cdot509$ entspricht. Die Auströmungszeiten waren in Sekunden: Für das direkt aufgefangene Gemisch 10·2, 10·3, 10·2, 10·2, im Mittel 10·23, für Luft 10·1, 10·2, 10·2, 10·2, im Mittel 10·18. Daraus findet man als Molekulargewicht 29·15.

Das vom ungesättigten Kohlenwasserstoff befreite Gas gab folgende Auströmungszeiten in Sekunden:

10·3, 10·2, 10·3, 10·3, im Mittel 10·28, während für Luft 10·1, 10·1, 10·1, 10·0, im Mittel 10·07 gefunden wurde. Das Molekulargewicht beträgt demnach 30·09 in guter Übereinstimmung mit dem des Äthans 30·05.

Nach der Gleichung

$$250 \times 30\cdot09 + 240 \times x = 490 \times 29\cdot15$$

findet man das Molekulargewicht des ungesättigten Kohlenwasserstoffes zu $28 \cdot 17$, wodurch er hinreichend als Äthylen, welches das Molekulargewicht $28 \cdot 03$ besitzt, gekennzeichnet ist.

Das erhaltene Gemisch besteht demnach aus fast gleichen Teilen Äthan und Äthylen, vielleicht mit wenig *n*-Butan. Entständen nur Äthan und Äthylen, so wären für 11 g Bromäthyl 4524 cm^3 bei 0° und 760 mm zu erwarten. Tatsächlich wurden 2137 cm^3 bei 0° und 760 mm erhalten, was einer Ausbeute von $47 \cdot 2$ Prozent entspricht. Es scheint, daß mit den rasch entströmenden Gasen größere Mengen des leicht flüchtigen Äthylbromids mitgerissen und so der weiteren Einwirkung entzogen werden.

Methylmagnesiumjodid und *n*-Propyljodid.

$2 \cdot 43\text{ g}$ Magnesium wurden mit $14 \cdot 2\text{ g}$ Jodmethyl in Lösung gebracht und das zum großen Teile von Äther befreite Gemisch im einfachen Apparat mit $11 \cdot 3\text{ g}$ *n*-Propyljodid auf 90 bis 95° erwärmt. Zu Beginn der Einwirkung entwickelten sich pro Minute ungefähr 6 cm^3 Gas. Nach fünfstündigem Erwärmen waren 1450 cm^3 bei 19° und 750 mm aufgefangen worden.

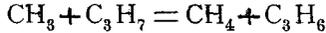
Bei der Brombehandlung blieben von 467 cm^3 Gas 380 cm^3 zurück, was einer Volumabnahme $1 : 0 \cdot 813$ entspricht. 280 cm^3 , die zu Ende der Einwirkung erhalten worden waren, gaben bei gleicher Behandlung 227 cm^3 , entsprechend einer Volumänderung $1 : 0 \cdot 811$.

Die Effusionszeiten des direkt aufgefangenen Gases waren in Sekunden: $12, 12, 11 \cdot 9, 11 \cdot 8, 12, 12, 12, 12, 12, 12$, im Mittel $11 \cdot 97$; der Luft $10 \cdot 2, 10 \cdot 4, 10 \cdot 3, 10 \cdot 4, 10 \cdot 4, 10 \cdot 3$, im Mittel $10 \cdot 33$. Diese Zahlen liefern ein Molekulargewicht von $38 \cdot 76$.

Das Molekulargewicht des Gemisches der gesättigten Kohlenwasserstoffe war $38 \cdot 11$, was man aus den Ausströmungsgeschwindigkeiten der Kohlenwasserstoffe $11 \cdot 7, 11 \cdot 9, 11 \cdot 7, 11 \cdot 8, 11 \cdot 9$, im Mittel $11 \cdot 80$, und der Luft $10 \cdot 2, 10 \cdot 3, 10 \cdot 3, 10 \cdot 3$, im Mittel $10 \cdot 27$ Sekunden, berechnen kann.

Mit Berücksichtigung der beiden gefundenen Molekulargewichte sowie der Volumsverminderung bei der Brombehandlung findet man als Molekulargewicht des ungesättigten Kohlenwasserstoffes $41 \cdot 6$ in genügender Annäherung zu dem des Propylens $42 \cdot 05$.

Das Gemisch der gesättigten Kohlenwasserstoffe kann Methan, Äthan, Propan und *n*-Butan enthalten. Falls die Reaktion



die Hauptursache der Propylenbildung wäre, würde das Molekulargewicht $38 \cdot 11$ auf einen beträchtlichen Gehalt von *n*-Butan hinweisen. Von einer weiteren Untersuchung des Gemisches wurde abgesehen.

Äthylmagnesiumjodid und *n*-Propyljodid.

12 g *n*-Propyljodid wurden im einfachen Apparat mit einer aus 2·43 g Magnesium und 15·6 g Jodäthyl bereiteten und am Wasserbade konzentrierten Lösung auf 90 bis 95° erwärmt. Die Einwirkung, die ziemlich rasch vor sich ging, wurde so lange fortgesetzt, bis 2400 cm³ bei 19° und 754 mm Luftdruck sich gebildet hatten.

Die Brombehandlung ließ von 495 cm³ Gas 285 cm³ unabsorbiert zurück, entsprechend einer Volumabnahme 1 : 0·576.

Die Ausströmungszeiten für das entwickelte Gemisch waren 11·3, 11·2, 11·3, 11·3, 11·3, 11·4, 11·3, 11·3, 11·4, im Mittel 11·3, für die Luft 10·2, 10·2, 10·3, 10·2, 10·3, im Mittel 10·24 Sekunden. Daraus findet man das Molekulargewicht 35·16. Für das von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen befreite Gas wurde das Molekulargewicht 34·81 gefunden, da die Ausströmungszeiten desselben 11·2, 11·2, 11·2, im Mittel 11·2, für Luft 10·2, 10·3, 10·1, 10·2, 10·2, im Mittel 10·2 Sekunden waren.

Aus den Zahlen erhält man als Molekulargewicht des Olefingemisches 35·63. Da in diesem Falle als durch Brom absorbierbare Gase nur Äthylen und Propylen in Betracht kommen, können wir folgende Beziehung aufstellen:

$$28 \cdot 03 x + 42 \cdot 05 (100 - x) = 100 \times 35 \cdot 63.$$

Durch Auflösen dieser Gleichung ergibt sich, daß das Olefingemisch aus 45·8% Äthylen und 54·2% Propylen besteht.

Die gasförmigen Paraffine enthalten in der Hauptsache Äthan und Propan. Unter dieser Zugrundelegung berechnet sich

aus dem Molekulargewichte 34·81 ein Gemenge von 66% Äthan und 34% Propan. *n*-Butan wird sich kaum in merklicher Menge gebildet haben, wie die Einwirkung von Äthylbromid auf Äthylmagnesiumbromid beweist. *n*-Pentan scheint sich auch nur spurenweise gebildet zu haben, denn sonst müßte es trotz seines bei 36° liegenden Siedepunktes von den wegströmenden Gasen größtenteils mitgerissen worden sein und infolge seiner geringen Löslichkeit im Wasser und seines bei 19° schon bedeutenden Dampfdruckes sich im Gase vorfinden, was jedoch an dem ziemlich niedrigen Molekulargewichte nicht bemerkbar ist.

n-Propylmagnesiumjodid und Jodäthyl.

Der zum vorangehenden korrespondierende Versuch liefert wie jener hauptsächlich ein Gemisch von Äthylen, Propylen, Äthan und Propan, nebst Spuren von *n*-Butan und *n*-Pentan.

Das aus 17·1 *g* *n*-Propyljodid und 2·43 *g* Magnesium bereitete und konzentrierte Reaktionsgemisch wurde im einfachen Apparat auf 90 bis 95° erwärmt. In 1½ Stunden hatten sich 2410 *cm*³ Gas bei 19° und 752 *mm* entwickelt. Bei einer zunächst vorgenommenen Bromeinwirkung war die Volumkontraktion die gleiche wie im vorangehenden Versuch. Von 470 *cm*³ Gas blieben 270 *cm*³ zurück. Demnach beträgt die Volumsänderung 1 : 0·575, während vorher 0·576 gefunden wurde.

Die Ausströmungszeiten des unveränderten Gasgemisches war 11·4, 11·6, 11·4, 11·6, 11·4, 11·4, im Mittel 11·48, der Luft 10·3, 10·4, 10·3, 10·4, 10·5, 10·5, im Mittel 10·40 Sekunden. Daraus findet man das Molekulargewicht 35·18. Die Zeiten für die Ausströmung des von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen befreiten Gemenges betrug 11·7, 11·5, 11·5, 11·5, 11·6, im Mittel 11·56, der Luft 10·5, 10·5, 10·5, im Mittel 10·50 Sekunden. Das daraus berechnete Molekulargewicht beträgt 34·99. Als Molekulargewicht des durch Brom absorptionsfähigen Gases findet man 35·44, was auf ein Gemisch von 47·1% Äthylen und 52·9% Propylen deutet.

Diese Zahlen sind innerhalb der Versuchsfehler dieselben, die ich bei dem Äthylmagnesiumjodid *n*-Propyljodidversuch erhielt. Auch dieser Befund spricht dafür, daß die Bildung der Kohlenwasserstoffe eine Reaktion der freien Alkyle sein kann.

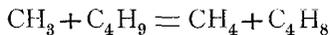
Methylmagnesiumjodid und tertiäres Butylbromid.

Es wurden 10·5 g tertiäres Butylbromid auf eine aus 2·43 g Magnesium und 14·2 g Jodmethyl hergestellte Lösung im einfachen Apparat zur Einwirkung gebracht. Schon bei Zimmertemperatur trat recht lebhaft Gasentwicklung ein, die, als sie schließlich nachließ, durch schwaches Erwärmen wieder beschleunigt wurde. Zunächst wurden 1892 cm^3 , dann noch 930 cm^3 Gas aufgefangen. Das zuletzt aufgefangene Gemisch hatte nur annähernd dieselbe Zusammensetzung wie die erste Fraktion.

467 cm^3 der letzteren ließen bei der Behandlung mit Brom 350 cm^3 ungebunden zurück, woraus die Volumänderung 1 : 0·750 gefunden werden kann. Das später entwickelte Gas gab bei derselben Einwirkung von 500 cm^3 360 cm^3 Paraffine, d. i. eine Volumsverminderung 1 : 0·720.

Die Effusionszeiten für das unveränderte Gas waren 13·3, 13·4, 13·3, 13·4, 13·4, 13·4, im Mittel 13·37, für Luft im Mittel 10·33 Sekunden. Diese Zahlen geben das Molekulargewicht 48·36. Das mit Brom behandelte Gas brauchte zur Ausströmung 12·9, 13, 13, 13, im Mittel 12·98, dagegen Luft 10·33 Sekunden. Das Molekulargewicht beträgt demnach 45·58.

Aus den erhaltenen Werten ergibt sich als Molekulargewicht des ungesättigten Kohlenwasserstoffes 56·68, in hinreichender Übereinstimmung mit dem des Butylens 56·06. Außerdem können sich Methan, Äthan, Butan, Pentan und Hexamethyläthan gebildet haben. Letzteres dürfte wegen seines hohen Siedepunktes (107°) kaum in merklicher Menge im Gasmisch enthalten sein. Unter der Voraussetzung, daß das Butylen seine Entstehung in der Hauptsache der Reaktion



verdankt, könnten in den 467 cm^3 des Gemisches außer 117 cm^3 Butylen noch 117 cm^3 Methan sein, wodurch das Molekulargewicht der restlichen 233 cm^3 60·42 wäre. Da sich wahrscheinlich noch größere Mengen Äthan und Hexamethyläthan gebildet haben, deutet das hohe Molekulargewicht auf beträchtliche Mengen Tetramethylmethan hin.

Von den erhaltenen 2822 cm^3 Gas sind Butylen 734 cm^3 bei 19° und 751 mm oder 664 cm^3 bei 0° und 760 mm = 1·662 g. Die Ausbeute an Butylen beträgt demnach, da die theoretische

4·295 g ist, 38·7 %; da die Einwirkung des tertiären Butylbromids auf Methylmagnesiumjodid eine vollständige war, spricht die gebildete Butylenmenge dafür, daß außerdem größere Mengen Tetramethylmethan und Hexamethyläthan entstanden sein müssen.

Isoamylmagnesiumbromid und Isoamylbromid.

Eine aus 2·43 g Magnesium und 15·1 g Isoamylbromid bereitete Lösung wurde konzentriert und dann mit 15 g Isoamylbromid 10 Stunden am Rückflußkühler auf 100° erwärmt. Es entwich hierbei ein Gas, welches einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, vielleicht Trimethyläthylen, enthielt, da es eine Lösung von Brom in Chloroform entfärbte. Beim Aufarbeiten wurde außer einem Vorlauf bis 120° 1·6 g bei 120 bis 140°, 1·3 g bei 150 bis 162° und eine kleine Menge eines noch höher siedenden Körpers erhalten. Der Vorlauf enthielt Äther und Amylen, das infolge seines ähnlichen Siedepunktes vom Äther wohl nicht getrennt, dessen Anwesenheit aber durch die Fähigkeit, größere Mengen Brom rasch aufzunehmen, leicht nachgewiesen werden konnte. Die Fraktion 120 bis 140° enthielt wesentlich unreines Isoamylbromid, was durch eine Verseifung mit alkoholischer Kalilauge leicht erkannt wurde. Die Fraktion 152 bis 162° ist unreines Diisoamyl in einer Ausbeute von 9 % der berechneten Menge. Der Siedepunkt des auf anderem Wege hergestellten Diisoamyls liegt bei 159·5° und 751·9 mm.¹ Da sonst keine Produkte in größerer Menge aufgefunden wurden, verläuft die Reaktion zum größeren Teil unter Bildung von Trimethyläthylen und Pentan und nur zum kleineren unter Verkettung zu Diisoamyl.

Diäthylcarbinolmagnesiumbromid und Diäthylcarbinolbromid.

Diäthylcarbinolbromid wurde aus Diäthylcarbinoljodid nach dem Verfahren von R. Meyer² als eine bei 117 bis 119° und 755 mm siedende Flüssigkeit erhalten.

¹ Brazier, Großler, *Annalen der Chem. und Pharm.* 75, 265 (1850).

² R. Meyer, *Journ. f. pr. Chemie* (2) 34, 105 (1886).

Bei der Verseifung mit 0·1014 *n*-KOH verbrauchten

0·2492 *g* Substanz 16·1 *cm*³ 0·1014 *n*-KOH, was auf einen Gehalt von 52·38 % Br schließen läßt. Ber. für $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{CHBr} = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ 52·94 % Br.

1·13 *g* Magnesium wurden in wenig Äther allmählich mit 7 *g* γ -Brompentan versetzt und dann noch soviel hinzugefügt, bis völlige Lösung des Magnesiums eingetreten war. Hierauf wurde der von zu verbrauchenden 14 *g* γ -Brompentan fehlende Rest dazugegeben und, nachdem ein Teil des Äthers bei 80° abdestilliert worden war, 7 Stunden am Rückflußkühler bei 100° erhitzt. Beim Verarbeiten des Reaktionsgemisches wurde neben Vorläufen 2 *g* bei 149 bis 155° siedendes unreines Dekan erhalten. Die Ausbeute an *s*-Tetraäthyläthan beträgt 14 %.

***n*-Propylmagnesiumbromid und tertiäres Amylchlorid.**

Zu einer aus 3·6 *g* Magnesium und 18·5 *g* *n*-Propylbromid bereiteten Lösung wurden 12 *g* tertiäres Amylchlorid auf einmal hinzugegeben. Das Gemisch reagierte so lebhaft, daß trotz raschen Kühlens die Reaktion immer energischer wurde und schließlich das Ganze explodierte. Beim zweitemale wurde *n*-Propylmagnesiumbromid in derselben Menge hergestellt und nun 12 *g* tertiäres Amylbromid in kleinen Portionen hinzugefügt, derart, daß vor jedem Hinzugeben das Ende der Einwirkung abgewartet wurde. Nach 3stündigem Erhitzen am Rückflußkühler wurde aufgearbeitet und außer einem niedrig siedenden Vorlauf 1·5 *g* bei 105 bis 111° und 0·5 *g* bei 150 bis 156° erhalten. Der bei 105 bis 111° siedende Körper ist halogenfrei und nach einer Molekulargewichtsbestimmung das noch unbekannt Dimethyläthylpropylmethan in einer Ausbeute von 15 %.

0·3145 *g* gaben bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in 18 *g* Benzol 0·785° Depression. Gef. Molekulargewicht 111, ber. für C₈H₁₈ 114.

Die bei 150 bis 156° siedende Fraktion dürfte wohl ein Dekan, und zwar das noch unbekannt *s*-Bisdimethyläthyläthan sein.

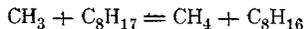
Die sonst bei der Reaktion möglicherweise entstehenden Kohlenwasserstoffe, Propan, Propylen, 1-Methyl-, 2-Dimethyläthylen und 2-Methylbutan, sind entweder Gase oder niedrig siedende Flüssigkeiten, die nicht bestimmt wurden.

Methylmagnesiumjodid und sekundäres Oktyljodid.

Eine konzentrierte, aus 2·43 g Magnesium und 14·2 g Jodmethyl bereitete Lösung gab im einfachen Apparat mit 11·25 g sekundärem Oktyljodid nach 13stündigem Erhitzen auf 100 bis 110° 668 cm^3 Gas bei 18° und 753 mm Luftdruck. Nach dieser Zeit war die Umsetzung eine vollständige. Das gebildete Gas war fast frei von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, da bei der Bromeinwirkung von 490 cm^3 480 unverändert zurückgeblieben waren. Das Gas konnte daher nur aus Äthan und Methan bestehen, deren Mengen durch eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Ausströmungsmethode leicht festgestellt werden konnten.

Die Effusionszeiten der Kohlenwasserstoffe betragen 8·4, 8·4, 8·2, 8·4, 8·3, 8·5, 8·4, im Mittel 8·37, der Luft 10·4, 10·5, 10·4, 10·4, im Mittel 10·43 Sekunden. Das daraus berechnete Molekulargewicht entspricht einem Gemisch von 81·7% Methan und 18·3% Äthan.

546 cm^3 feuchtes Methan bei 18° und 753 mm sind 498 cm^3 bei 0° und 760 mm . Die gefundene Methanmenge beträgt, da theoretisch 0·751 g oder 1045 cm^3 bei 0° und 760 mm gefunden werden sollten, 47·4%, falls die Reaktion



allein stattfinden würde. 21·2% der berechneten Menge hatten sich Äthan entwickelt.

Daraus berechnet sich das gebildete 2-Methyloktan zu 31·4%. Von einer Aufarbeitung des flüssigen Reaktionsgemisches wurde wegen der ähnlichen Siedepunkte der gebildeten Körper abgesehen.

Äthylmagnesiumbromid und sekundäres Oktylbromid.

4·7 g sekundäres Oktylbromid entwickelten bei Erhitzen auf 100 bis 105° mit einer konzentrierten Lösung von 1·2 g Magnesium und 5·5 g Bromäthyl im einfachen Apparat nach

einigen Stunden 550 cm^3 Gas bei 18° und 751 mm Luftdruck. Beim weiteren Erhitzen nahm die Gasmenge nicht mehr zu, so daß die Umsetzung wohl eine vollständige war.

Von 430 cm^3 Gas blieben bei der Brombehandlung 250 cm^3 zurück, was einer Volumverminderung $1:0.581$ entspricht.

Die Ausströmungszeiten des von den Olefinen befreiten Gases waren 10.6 , 10.5 , 10.5 , im Mittel 10.53 , während für Luft im Mittel 10.34 Sekunden gefunden wurde. Daraus findet man das Molekulargewicht 29.94 , in sehr guter Übereinstimmung mit dem des Äthans 30.05 .

Der ungesättigte Kohlenwasserstoff ist nach ähnlichen Versuchen Äthylen.

Von den 550 cm^3 Gas sind demnach 320 cm^3 Äthan und 230 cm^3 Äthylen bei 18° und 751 mm Luftdruck. Die Ausbeute an Äthan beträgt demnach 0.3933 g oder 293.5 cm^3 bei 0° und 760 mm , d. i. 53.8% der berechneten Menge, die gefundene Äthylenmenge, 209 cm^3 bei 0° und 760 mm oder 0.2615 g , ist 38.3% der berechneten. Aus den erhaltenen Resultaten kann man schließen, daß 7.9% 2-Äthylloktan sich gebildet haben. Von einer Aufarbeitung wurde abgesehen.

Eine Ergänzung zum vorstehenden Versuche ist der folgende, wo die flüssigen Reaktionsprodukte berücksichtigt wurden.

Eine aus 3.65 g Magnesium und 16.2 g Bromäthyl bereitete Lösung wurde konzentriert und mit 20.1 g sekundärem Oktylbromid mit Rückflußkühler erwärmt. Als eine heftige Reaktion eintrat, wurde gut gekühlt und erst nach Ablauf derselben $3\frac{1}{2}$ Stunden am Wasserbade erwärmt.

Beim Aufarbeiten wurde nebst einem Vorlauf 4.6 g bei 120 bis 130° , 1 g bei 130 bis 160° und außer einer kleinen Zwischenfraktion 4.3 g von 265 bis 272° erhalten. Die Fraktion 120 bis 130° ist ein Gemisch von *n*-Oktan und Oktylen nach den Siedepunkten und dem Resultat einer Brombehandlung zu schließen.

2.16 g addierten 10.4 cm^3 einer Lösung von Brom in Chloroform, wovon 1 cm^3 0.16 g Brom enthielt.

Daraus findet man einen Gehalt von 53.9% Oktylen, d. i. von 4.6 g 2.479 g Oktylen.

Unter der Annahme, daß aus dem Radikal Oktyl sich nur Oktylen bildet, entspricht das einer Ausbeute von 21.2% .

Die Fraktion 130 bis 160° gab bei nochmaligem Destillieren 0.6 g bei 130 bis 150° und 0.3 g bei 150 bis 160° . Der letztere Teil dürfte 2-Äthyloktan sein in einer Ausbeute von 2% der berechneten.

Die bei 265 bis 272° siedende Flüssigkeit wurde nochmals destilliert, wobei der größte Teil bei 268 bis 270° übergang. Dieser Körper ist identisch mit dem von Alechin¹ erhaltenen Hexadekan, dem Diisooktyl, mit dem Siedepunkt 267.5 bis 269.5° . Dies wurde durch eine nach der Siedemethode in Benzol ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung bestätigt.

0.1508 g gaben in 13.1 g Benzol 0.134° Siedepunkterhöhung. Gef. Molekulargewicht 229, ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ 226.

36.5% des Oktyls hat sich zu Diisooktyl verbunden.

***n*-Propylmagnesiumbromid und sekundäres Oktylbromid.**

20 g sekundäres Oktylbromid wurden mit einer aus 3.5 g Magnesium und 18 g *n*-Propylbromid bereiteten Lösung am Wasserbade erhitzt, wobei schon nach kurzer Zeit eine heftige Umsetzung eintrat. Durch einstündiges Erhitzen auf 100° wurde die Reaktion zu Ende geführt. Beim Verarbeiten des Reaktionsgemisches destillierten 4.7 g bei 120 bis 150° , 0.6 g bei 150 bis 260° , 3.4 g bei 260 bis 275° nebst einer kleinen Menge einer höher siedenden Fraktion.

Das bei 120 bis 150° siedende Gemisch wurde redestilliert, wobei der größte Teil bei 122 bis 130° übergang. Nach dem Siedepunkt und der Fähigkeit, Brom zu addieren, ist es als ein Gemisch von *n*-Oktan und Oktylen anzusprechen.

2.12 g addierten 8.4 cm^3 einer Lösung von Brom in Chloroform, die in 1 cm^3 0.16 g Brom enthielt. 44.4% vom erhaltenen Oktan-Oktylengemenge sind Olefin.

¹ Alechin, Journ. der russ. physik.-chem. Ges., 15, 175 (1883).

Die bei 263 bis 272° siedende Flüssigkeit ist Diisooktyl, wie die Siedepunktübereinstimmung und eine Molekulargewichtsbestimmung leicht bewies.

0·2413 g Substanz gaben im Beckmann'schen Siedeapparat mit 13·1 g Benzol 0·221° Siedepunkterhöhung. Das zu 223 gefundene Molekulargewicht ist in guter Übereinstimmung mit dem für $C_{16}H_{34}$ berechneten 226.

Die Ausbeute an Oktan beträgt $2·613\text{ g} = 22·1\%$, an Oktylen $2·087\text{ g} = 18\%$ und an Hexadekan $3·4\text{ g} = 29\%$ der berechneten Menge. Der Rest ging an Zwischenfraktionen und an den Rückstand verloren. Die Vereinigung des *n*-Propyl- und des Oktylrestes zu Undekan war in nicht merklichem Maße eingetreten.

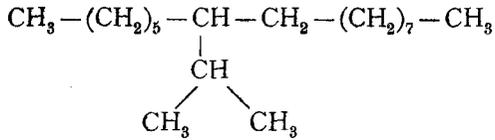
Sekundäres Propylmagnesiumchlorid und sekundäres Oktylbromid.

Die aus 2·43 g Magnesium und 10 g Isopropylchlorid bereitete Lösung wurde am Wasserbade vom größten Teil des Äthers befreit, hierauf 12·2 g sekundäres Oktylbromid hinzugefügt und 5 Stunden am Wasserbade erhitzt. Beim Destillieren wurden 3·66 g bei 118 bis 140° und 1·52 g bei 140 bis 230° erhalten. Dann wurde im Vakuum fraktioniert. Bei 140 bis 150° und 10 mm ging 1 g Hexadekan (Diisooktyl) und 0·55 g einer bei 175 bis 185° siedenden Flüssigkeit über.

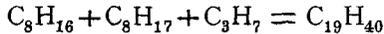
Die erste Fraktion wurde nochmals destilliert und 3·06 g bei 118 bis 128° aufgefangen. Dies ist ein Gemenge von *n*-Oktan und Oktylen.

3·06 g verbrauchten $16·2\text{ cm}^3$ einer Lösung von Brom in Chloroform ($1\text{ cm}^3 = 0·116\text{ g Brom}$), woraus sich $43·1\%$ der untersuchten Menge als Oktylen berechnen.

Die zweite Fraktion gab bei nochmaligem Destillieren 0·32 g bei 170 bis 180°, dem vermutlichen Siedepunkt des noch nicht dargestellten 2-, 3-Dimethylnonans. Die im Vakuum bei 140 bis 150° und 10 mm siedende Flüssigkeit ging bei gewöhnlichem Luftdruck bei 265 bis 270° über, wodurch sie hinreichend als Diisooktyl charakterisiert ist. Die im Vakuum bei 175 bis 185° siedende Flüssigkeit dürfte ein Nonadekan, und zwar vielleicht



das nach der Gleichung



entstanden sein könnte. Wenigstens wiesen Siedepunkt und Molekulargewicht auf einen solchen Körper hin.

0·192 *g* gaben im Beckmann'schen Siedeapparat in 13·1 *g* Benzol 0·147° Siedepunkterhöhung, woraus sich ein Molekulargewicht 266 berechnet. Das Molekulargewicht von $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$ ist 268.

Bei dieser Einwirkung wurden 18·6% Oktylen, 24·1% Oktan, 3% 2-, 3-Dimethylnonan und 14% der berechneten Menge Diisooktyl erhalten.

Methylmagnesiumjodid und Cetyljodid.

8·81 *g* Cetyljodid wurde mit einer aus 1·2 *g* Magnesium und 7·1 *g* Jodmethyl bereiteten und konzentrierten Lösung 12 Stunden auf 100 bis 120° im einfachen Apparat erhitzt. Dabei entwickelten sich 170 *cm*³ bei 19° und 750 *mm* eines durch Brom kaum angreifbaren Gases. Die Ausströmungszeiten waren für das Gas im Mittel 9·9, für Luft 10·33 Sekunden. Aus dem zu 26·52 gefundenen Molekulargewicht läßt sich das Gas als ein Gemisch von 25·2% Methan und 74·8% Äthan berechnen.

Das im Reaktionsgefäß zurückbleibende, beim Abkühlen erstarrende Gemisch wurde vorsichtig mit Wasser und verdünnter Salzsäure zersetzt, das oben schwimmende Öl mit Äther aufgenommen und getrocknet. Bei der Vakuumdestillation gingen 2·04 *g* bei 10 *mm* und 147 bis 153° und 1·06 *g* bei 10 *mm* und 153 bis 158° über. Im Kölbchen blieb noch eine höher siedende Fraktion zurück, aus der durch Umlösen aus einem Äthylalkohol-Äthergemisch bei 70° schmelzendes Dotriakontan¹ erhalten wurde.

¹ Krafft, Ber. der Deutschen chem. Ges., 19, 2219 (1886).

Die 2·04 g wiegende Fraktion bei 147 bis 153° absorbierte 3·2 cm^3 eine Lösung von Brom in Chloroform, wovon 1 cm^3 0·105 g Brom enthielt. Dies entspricht 0·47 g Hexadekylen. Die bei 153 bis 158° siedende Menge, 1·06 g, brauchte 1·2 cm^3 derselben Bromlösung zur Absättigung der Doppelbindungen, entsprechend 0·176 g Hexadekylen.

Die mit Brom behandelten Fraktionen wurden vereinigt und nochmals destilliert, wobei 0·92 g bei 150 bis 158° und 10 mm und 1·56 g bei 158 bis 163° und 10 mm übergingen. Letzteres kann als nahezu reines *n*-Heptadekan angesehen werden, was sich sowohl aus dem Siedepunkte, den Krafft und Wieland für 15 mm zu 170° bestimmten, als auch aus der Menge der entwickelten Gase und einer Molekulargewichtsbestimmung ergibt.

0·1948 g gaben bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in 13·1 g Benzol 0·169° Siedepunkterhöhung. Dem entspricht ein Molekulargewicht 235, während sich für $C_{17}H_{36}$ 240 berechnet.

170 cm^3 feuchtes Gas bei 19° und 750 mm sind 153·4 cm^3 bei 0° und 760 mm , davon bestehen 38·3 cm^3 aus Methan und 115·1 cm^3 aus Äthan. 38·3 cm^3 Methan sind 0·0275 g, d. i. 6·9% der berechneten Ausbeute und entsprechen 0·385 g Hexadekylen. Demnach dürfte sich ein Teil des gefundenen Hexadekylens aus den Hexadekyl neben Hexadekan gebildet haben. 115·1 cm^3 Äthan bei 0° und 760 mm sind 0·1543 g oder 41·1% der berechneten Menge. Aus den entwickelten Gasen berechnet sich, falls nicht Nebenreaktionen eingetreten sind, eine Ausbeute von 52% Heptadekan. Tatsächlich wurden 26% gefunden, was sowohl durch Verluste bei den Destillationen als auch durch Erniedrigung des Siedepunktes durch nur wenig niedriger siedendes Hexadekan seine Erklärung findet.

Phenylmagnesiumbromid und Isobutylbromid.

Phenylmagnesiumbromid, das aus 2·43 g Magnesium und 15·7 g Brombenzol hergestellt und am Wasserbade konzentriert worden war, wurde mit 13·7 g Isobutylbromid 30 Stunden auf 100° erwärmt. Beim Aufarbeiten wurde außer einer aus Benzol bestehenden und bei 78 bis 84° siedenden Fraktion 2·7 g bei 168 bis 171° und 755 mm siedendes Isobutylbenzol gewonnen.

Das Isobutylbenzol ist schon nach mehreren anderen Methoden¹ als eine bei 170 bis 170·5° siedende Flüssigkeit hergestellt worden, was mit dem obigen Befunde in völliger Übereinstimmung steht. Die Ausbeute an Isobutylbenzol beträgt 20 % der berechneten Menge. Der im Kölbchen zurückbleibende höher siedende Körper wog 1·6 g und erstarrte zum größten Teil zu einem bei 70° schmelzenden Produkt, das sich als Diphenyl erwies. Der Schmelzpunkt eines Gemisches dieses Körpers mit einem nach einer bekannten Methode hergestellten und bei 70° schmelzenden Diphenyl lag bei 70°, wodurch die Identität sichergestellt erscheint.

In einer viel Äther enthaltenden Lösung fand bei sonst gleichen Mengenverhältnissen die Umsetzung nur sehr langsam statt, wohl deshalb, weil die Einwirkungstemperatur dadurch eine bedeutend niedrigere geworden war.

Eine aus 15·7 g Brombenzol und 2·43 g Magnesium in 50 cm³ absolutem Äther hergestellte Lösung wurde mit 13·7 g Isobutylbromid 2 Tage am Rückflußkühler bei 100° gekocht und dann noch 12 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Eine Schichtenbildung, wie man sie bei anderen Einwirkungen infolge Entstehung von Magnesiumhaloiden öfters bemerkt, war nicht zu konstatieren. Beim Aufarbeiten wurden fast 10 g bei 88 bis 94° siedendes Isobutylbromid unverändert zurückerhalten. Unter allmählichem Steigen des Thermometers gingen noch einige Tropfen über, ohne jedoch bei 169°, dem Siedepunkt des Isobutylbenzols, einige Zeit anzuhalten. Im Kölbchen war ein wenig bei 71° schmelzendes Diphenyl zurückgeblieben.

Phenylmagnesiumbromid und tertiäres Butylbromid.

13·7 g tertiäres Butylbromid wurde mit einer aus 2·43 g Magnesium und 15·1 g Brombenzol in 35 cm³ Äther bereiteten Lösung 2 Stunden auf 100° erhitzt. Dabei entwich ein Gas, welches eine Lösung von Brom in Chloroform rasch entfärbte,

¹ Leeds, Ber. der Deutschen chem. Ges., 3, 779 (1870); Köhler und Aronheim, ebenda, 8, 509 (1875); Wreden und Znatowicz, ebenda, 9, 1606 (1876).

demnach in der Hauptsache Butylen, und zwar 1-, 1-Dimethyl-äthylen enthalten dürfte. Das Reaktionsprodukt gab beim Aufarbeiten 4·4 g bei 165 bis 167° und 750 *mm* siedendes tertiäres Butylbenzol, das auch schon von Schramm¹ und Gossin² hergestellt wurde. Die Ausbeute an tertiärem Butylbenzol beträgt 33 %₀. Außerdem wurde noch etwas bei 71° schmelzendes Diphenyl erhalten.

Phenylmagnesiumbromid und γ -Brompentan.

Eine vom größten Teil des Äthers befreite Lösung von 1·22 g Magnesium und 7·9 g Brombenzol wurde mit 7·6 g γ -Brompentan 24 Stunden auf 100° erwärmt. Beim Verarbeiten wurde außer einem niedrig siedenden Vorlauf 1·1 g bei 150 bis 183°, 3·8 g bei 183 bis 193° nebst wenig im Kölbchen verbleibenden Diphenyl erhalten. Das bei 150 bis 180° siedende Produkt ist wahrscheinlich ein Gemisch von einem Dekan mit γ -Phenylpentan. Die bei 182 bis 193° siedende Flüssigkeit ging bei nochmaligem Fraktionieren zum größten Teil bei 186 bis 188° und 756 *mm* über, in Übereinstimmung mit dem von Aug. Klages³ für γ -Phenylpentan gefundenen Siedepunkt.

0·1421 g gaben bei der Verbrennung 0·4622 g CO₂ und 0·1435 g H₂O.
Gef. C 88·71, H 11·30%₀. Ber. für C₁₁H₁₆ C 89·11, H 10·89%₀.

Dadurch ist die Identität dieses Körpers mit γ -Phenylpentan, das in einer Ausbeute von 51 %₀ erhalten wurde, völlig sicher gestellt.

Phenylmagnesiumjodid und γ -Jodpentan.

Eine von Äther möglichst befreite Lösung von 2·43 g Magnesium und 20·4 g Jodbenzol wurde mit 20 g γ -Jodpentan 48 Stunden am Rückflußkühler auf 100° erhitzt und beim Aufarbeiten folgende Fraktionen erhalten: 2·9 g bei 70 bis 90°, das nach Geruch und Siedepunkt hauptsächlich Benzol war, 3·1 g bei 90

¹ Schramm, Monatshefte für Chemie, 9, 615 (1888).

² Gossin, Bull. de la soc. chim. de Paris, 41, 446 (1884).

³ Aug. Klages, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 36, 3693 (1903); vgl. dagegen Dafert, Monatshefte für Chemie, 4, 153 (1883).

bis 145°, 6·5 g bei 145 bis 148°, 2·5 g bei 158 bis 183°, 0·8 g von 183 bis 195° und 2·9 g Diphenyl vom Schmelzpunkte 70°. Die Einwirkung verlief in diesem Falle ganz anders als im vorangehenden. Es wurden beträchtliche Mengen Benzol, Dekan und Diphenyl, doch nur wenig γ -Phenylpentan erhalten. Die Ausbeute an letzterem Körper beträgt 5·4 % der berechneten.

Phenylmagnesiumbromid und Brombenzol.

Aus 15·7 g Brombenzol und 2·43 g Magnesium wurde in Äther eine Lösung bereitet und am Wasserbade möglichst konzentriert. Nun wurde mit 15·7 g Brombenzol zunächst 24 Stunden am Wasserbade erwärmt, ohne daß eine wesentliche Einwirkung durch ausgeschiedenes Magnesiumbromid erkennbar gewesen wäre. Deshalb wurde die Einwirkungstemperatur zuerst auf 140° und dann allmählich auf 170° gesteigert und im ganzen 10 Stunden erhitzt. Nun wurde nach vorsichtigem Zersetzen mit Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert. 13 g gingen nebst einem Vorlauf bei 150 bis 155° über, waren also unverändertes Brombenzol. 2 g destillierten bei 240 bis 250° und erstarrten. Der Schmelzpunkt lag nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol bei 70 bis 71°. Dieselbe Substanz schmolz mit bei 70° schmelzendem nach einer bekannten Methode hergestelltem Diphenyl gemischt bei 70°. Die Ausbeute an Diphenyl war nur 13 %, doch ist zu erwarten, daß sie bei längerer Einwirkung noch steigen würde.

Methylmagnesiumjodid und Benzylchlorid.

Die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Benzylchlorid wurde schon von Houben¹, der nur Äthylbenzol erhielt, studiert. Ich wiederholte sie und fand außer einer 12 % besseren Ausbeute noch zwei Nebenprodukte, Dibenzyl und 1, 2, 3-Triphenylpropan.

4·9 g Magnesium wurden in absolutem Äther mittels 29 g Jodmethyl in Lösung gebracht und hierauf am Wasserbade möglichst vom Äther befreit. Nun wurde mit einem gut wirken-

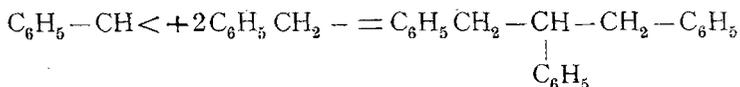
¹ Houben, Ber. der Deutschen chem. Ges., 36, 3083 (1903).

den Rückflußkühler verbunden und allmählich 25·1 g Benzylchlorid hinzugefügt. Jeder einfallende Tropfen erzeugte eine heftige Reaktion. Nachdem alles eingetragen worden war, wurde 5 Stunden am Wasserbad erhitzt und schließlich noch in Verbindung mit dem Rückflußkühler mit Wasser vorsichtig zersetzt. Bei der Aufarbeitung wurden außer niedrig siedenden Vorläufen 3·9 g bei 134 bis 137°, 4·4 g bei 137 bis 180° und 6·6 g bei 275 bis 285° erhalten. Ein höher siedendes Produkt wurde im Vakuum destilliert, wobei es bei 10 mm und 210 bis 235 als Öl überging. Etwas einer harzigen Masse blieb noch im Kölbchen zurück.

Die bei 134 bis 137° siedende Flüssigkeit ist nach Darstellung und Siedepunkt Äthylbenzol. Die Fraktion 137 bis 180 ging nach nochmaligem Destillieren fast völlig bei 135 bis 136° über, weil die Dämpfe vorher infolge der Anwesenheit höher siedender Stoffe überhitzt waren. Die Ausbeute an Äthylbenzol war im ganzen 7·7 g, d. i. 37 % der theoretischen Menge.

Die bei 275 bis 285° siedende Substanz erstarrte und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol bei 50°. Mit bei 50° schmelzendem Dibenzyl gemischt, erhielt ich keine Depression, wodurch die Identität festgelegt ist. Die Ausbeute an Dibenzyl war 24 %.

Das im Vakuum siedende Gemisch wurde nochmals destilliert, wobei der größte Teil bei 10 mm und 225 bis 230° überging. Nach einer Molekulargewichtsbestimmung und einer Verbrennung liegt Triphenylpropan vor, das mit Berücksichtigung seiner Entstehungsweise



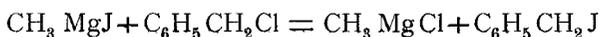
nur 1, 2, 3-Triphenylpropan sein dürfte.

0·1302 g gaben bei der Verbrennung 0·4395 g CO₂ und 0·0882 g H₂O.
Gef. C 92·06, H 7·58%. Ber. für C₂₁H₂₀ C 92·59, H 7·41%.

0·2674 g Substanz gaben im Beckmann'schen Siedeapparat mit 17·4 g Benzol 0·144° Siedepunkterhöhung. Daraus findet man ein Molekulargewicht 285, während sich für C₂₁H₂₀ 272 berechnet.

Es ist eine ölige Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch, was mit den Angaben von Mercklin¹ und P. Cohn,² die 1, 2, 3-Triphenylpropan auf anderem Wege erhielten, in Übereinstimmung steht.

Wird bei sonst gleicher Anordnung der Äther nicht abdestilliert, so findet die Umsetzung unter Bildung von Magnesiumchlorid und Bromid nur langsam statt. Dabei konnte immer der durchdringende Geruch von Benzyljodid wahrgenommen werden und auch bei der Aufarbeitung wurden größere Mengen von Benzyljodid erhalten. Letzteres hat seine Entstehung wohl der Reaktion



zu verdanken. Die Ausbeute an Äthylbenzol nach sechsstündigem Kochen einer Lösung von 4·8 g Magnesium und 30 g Jodmethyl in 80 *cm*³ Äther und 25 g Benzylchlorid war nur 0·23 g, d. i. 1·2 % der berechneten Menge.

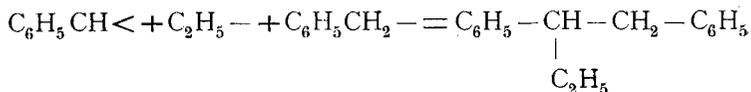
Äthylmagnesiumbromid und Benzylchlorid.

Zu einem aus 4·86 g Magnesium und 22 g Bromäthyl bereiteten und am Wasserbade konzentrierten Äthylmagnesiumbromid wurden 19 g Benzylchlorid in kleinen Portionen hinzugegeben, wobei die Flüssigkeit infolge der lebhaften Reaktion öfters den unteren Teil des gut wirkenden Kühlers erfüllte. Nach Beendigung der ersten heftigen Einwirkung wurde 3 Stunden auf 100° erhitzt und dann vorsichtig mit Wasser zersetzt. Beim Aufarbeiten erhielt ich außer einem Vorlauf eine Fraktion bei 140 bis 200°, ein Destillat von 270 bis 310° und einen höher siedenden Rest. Die bei 140 bis 200° siedende Flüssigkeit wurde nochmals destilliert, wobei 5·4 g bei 156 bis 159°, dem Siedepunkt des *n*-Propylbenzols, übergangen. Die Ausbeute beträgt demnach 30 % der berechneten. Der bei 270 bis 310° siedende Körper wurde im Vakuum fraktioniert, wobei die Hauptmenge bei 10 *mm* und 135° übergang; ein kleiner Teil destillierte außer einer Zwischenfraktion bei 10 *mm* und 149 bis 151° als ein

¹ Mercklin, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 18, 2935 (1885).

² P. Cohn, Chem. Zentr., 1898, II, 284.

nicht erstarrendes Öl. Die bei 135° und 10 *mm* siedende Substanz wurde fest und schmolz nach einmaligem Umlösen aus wenig Äthylalkohol bei 50 bis 51°, gab, mit bei 50° schmelzendem Dibenzyl gemischt, keine Depression, wodurch die Identität dieser Stoffe nachgewiesen ist. Die bei 10 *mm* und 149 bis 151° siedende Flüssigkeit ist wohl als 1, 2-Diphenylbutan anzusehen, das nach folgender Gleichung



sich bilden konnte. A. Klages und Heilmann,¹ welche diese Verbindung zuerst hergestellt haben, beschreiben sie als eine bei 152° und 11 *mm* siedende Flüssigkeit.

0·1254 *g* gaben bei der Verbrennung 0·4171 *g* CO₂ und 0·0932 *g* H₂O. Gef. C 90·71, H 8·32%. Ber. für C₁₆H₁₈ C 91·36, H 8·64%.

0·4108 *g* Substanz gaben bei der Molekulargewichtsbestimmung im Beckmann'schen Siedeapparat mit 13·1 *g* Benzol 0·402° Siedepunkterhöhung. Daraus berechnet sich ein Molekulargewicht 208·4, während für C₁₆H₁₈ 210 zu erwarten wäre.

Der höher siedende Rest gab beim Destillieren ein wenig bei 225 bis 235° und 10 *mm* siedendes 1, 2, 3-Triphenylpropan nebst höher und unter Zersetzung siedenden Stoffen.

0·3257 *g* gaben bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in 17·4 *cm*³ Benzol 0·173° Siedepunkterhöhung, was einem Molekulargewicht 288 entspricht. Für C₂₁H₂₀ berechnet sich 272.

Als eine aus 4·5 *g* Magnesium und 21 *g* Bromäthyl in 80 *cm*³ Äther bereitete Lösung mit 15 *g* Benzylchlorid 6 Stunden gekocht hatte, waren neben größeren Mengen des beißend riechenden Benzylbromids nur 7·8% *n*-Propylbenzol entstanden.

Äthylmagnesiumjodid und Benzylchlorid.

Eine aus 4·85 *g* Magnesium und 32 *g* Äthyljodid bereitete und am Wasserbade möglichst konzentrierte Lösung wurde mit einem gut wirkenden Rückflußkühler verbunden und 19·7 *g*

¹ A. Klages und Heilmann, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 37, 1454 (1904).

Benzylchlorid in kleinen Portionen hinzugefügt. Nach dreistündigem Erhitzen auf 100° wurde wie im vorangehenden Versuch aufgearbeitet und dabei 2.8 g , d. i. 15% *n*-Propylbenzol, 7 g rohes Dibenzyl und nebst einem nicht destillierbaren Körper 0.5 g bei 225 bis 230° siedendes 1, 2, 3-Triphenylpropan erhalten. Die Ausbeute an *n*-Propylbenzol ist in diesem Falle schon bedeutend schlechter als beim vorangehenden Versuche.

Äthylmagnesiumjodid und Benzyljodid.

Benzyljodid wird am einfachsten durch folgende Änderung des von V. Meyer¹ angegebenen Verfahrens dargestellt.

50 g Benzylchlorid wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge fein gepulvertem Kaliumjodid und 250 cm^3 reinem Äzeton 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde mit viel Wasser versetzt, das ausgeschiedene Jod mit etwas schwefliger Säure entfernt und das abgetrennte Benzyljodid im Vakuum destilliert. Nach einem geringen Vorlauf ging die Hauptmenge bei 93° und 10 mm als eine fast farblose Flüssigkeit über, die nach einer Jodbestimmung Benzyljodid ist.

0.5715 g Substanz gaben nach der Verseifung 0.6201 g AgJ, was 58.65% J entspricht, während sich für $\text{C}_7\text{H}_7\text{J}$ 58.24% J berechnen.

Eine aus 32 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und 4.86 g Magnesium bereitete und konzentrierte Lösung wurde in ähnlicher Weise, wie vorher beschrieben ist, mit 37.1 g Benzyljodid zur Einwirkung gebracht. Beim Aufarbeiten wurden 2.14 g *n*-Propylbenzol, d. i. 10.5% , 8 g Dibenzyl und 0.8 g bei 225 bis 235° und 10 mm siedendes 1-, 2-, 3-Triphenylpropan erhalten. Die Ausbeute an *n*-Propylbenzol ist bei diesem Versuche am schlechtesten.

Äthylmagnesiumchlorid und *o*-Methoxybenzylbromid.

o-Methoxybenzylbromid wurde aus *o*-Methoxybenzylalkohol gewonnen, der leicht aus *o*-Methoxybenzaldehyd zugänglich war.

o-Methoxybenzaldehyd wurde durch Methylieren mit Kalilauge und Dimethylsulfat aus Salicylaldehyd dargestellt. Salicylaldehyd wurde in Wasser suspendiert und abwechselnd entsprechende Mengen Kalilauge und Dimethylsulfat in das Gemisch eingetragen. Ein gut wirkender Rührer sorgte für völlige

¹ V. Mayer, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 10, 311 (1877).

Durchmischung. Als das Dreifache der berechneten Dimethylsulfatmenge eingetragen war, wurde alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Destillieren im Vakuum erhielt man bei 10 *mm* und 112° siedenden *o*-Methoxybenzaldehyd, der schon von Perkin¹ und Irvine² hergestellt worden ist. Durch Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit und Ausäthern erhält man etwas unveränderten Salicylaldehyd zurück, der einer weiteren Methylierung zugeführt werden kann, so daß die Ausbeuten leicht quantitative werden.

Zur Überführung des *o*-Methoxybenzaldehyds in *o*-Methoxybenzylalkohol löst man den Aldehyd in der dreifachen Menge äthylalkoholischer Kalilauge, die in 1 *cm*³ 0·25 *g* KOH enthält. Nach 24stündigem Stehen gießt man in die doppelte Menge Wasser und bläst den größten Teil des Äthylalkohols mit Wasserdampf ab. Die ätherische Ausschüttlung gibt bei der Vakuumdestillation bei 8 *mm* und 119° siedenden *o*-Methoxybenzylalkohol³ in guter Ausbeute. Die Überführung in das Bromid gelingt in quantitativer Ausbeute durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in den mit dem dreifachen Volumen Benzol verdünnten Alkohol. *o*-Methoxybenzylbromid ist eine nach Rauch und zugleich beißend riechende Flüssigkeit, die bei 10 *mm* und 115° siedet.

0·3025 *g* gaben nach der Verseifung mit alkoholischer KOH 0·2831 *g* AgBr. Gef. Br 39·83%, ber. für C₈H₉OBr Br 39·77%.

Eine aus 1·2 *g* Magnesium und 4 *g* Äthylchlorid in 40 *cm*³ absolutem Äther hergestellte Lösung wurde am Wasserbade konzentriert und mit 7 *g* *o*-Methoxybenzylbromid zur Reaktion gebracht. Nach einstündigem Erhitzen am Wasserbade wurde aufgearbeitet und dabei 1 *g* bei 170 bis 175° und außer einer Zwischenfraktion 1·8 *g* bei 206 bis 210° erhalten. Im Kölbchen blieben 1·23 *g* Diorthodimethoxydibenzyl.

Die bei 170 bis 175° siedende Flüssigkeit erwies sich als *o*-Methoxymethylbenzol. Durch Lösen in der doppelten Menge Eisessig und Hinzufügen der gleichen Menge Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·50 wurde ein noch nicht bekanntes Nitroprodukt erhalten, das nach mehrmaligem Umlösen aus Methylalkohol bei 65° schmolz. Dasselbe Nitroprodukt erhielt ich, als ich *o*-Kresolmethyläther in derselben Weise nitrierte. Beide Substanzen wurden nun gemischt und hierbei der Schmelzpunkt 65° erhalten. Mit Rücksicht auf diesen Befund und den übereinstimmenden Siedepunkt ist der bei 170 bis 175° siedende Körper als *o*-Kresolmethyläther anzusehen.

¹ Perkin, Amer. chem. Journ., 145, 302.

² Irvine, Journ. of the Ch. Soc., 79, 669.

³ Pschorr und Buckow, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 33, 165 (1901).

Die bei 207 bis 210° siedende Fraktion ist identisch mit dem von Spica¹ beschriebenen *o*-Methoxy-*n*-propylbenzol vom Siedepunkt 207 bis 209°. Die Ausbeute daran beträgt 34·5%.

0·1190 g gaben bei der Verbrennung 0·3464 g CO₂ und 0·1007 g H₂O. Gef. C 79·39, H 9·45%. Ber. für C₁₀H₁₄O C 79·94, H 9·40%.

Der höher siedende Körper wurde im Vakuum destilliert, wobei er bei 8 mm und 189 bis 191° übergang und sogleich erstarrte. Aus Methylalkohol erhielt man schöne Krystalle vom Schmelzpunkte 86 bis 87°. Nach einer Verbrennung liegt Diorthodimethoxydibenzyl vor.

0·1333 g Substanz gaben 0·3858 g CO₂ und 0·0905 g H₂O. Gef. C 78·94, H 7·59%. Ber. für C₁₆H₁₈O₂ C 79·29, H 7·49%.

Äthylmagnesiumbromid und *o*-Methoxybenzylbromid.

Eine aus 1·1 g Magnesium und 5 g Äthylbromid bereitete und konzentrierte Lösung gab mit 7 g *o*-Methoxybenzylbromid in sonst gleicher Weise bei 13 mm 0·6 g eines unreinen bei 60 bis 65° siedenden *o*-Kresolmethyläthers und 1·7 g bei 84 bis 89° siedenden *o*-Methoxy-*n*-propylbenzol. Die Ausbeute an diesem Körper beträgt demnach 32·6%. Außerdem wurden 2·03 g von bei 86° schmelzendem Diorthodimethoxydibenzyl erhalten.

Äthylmagnesiumjodid und *o*-Methoxybenzylbromid.

In ähnlicher Weise wie bei den zwei vorangehenden Versuchen wurde die Einwirkung von einer aus 7 g Jodäthyl und 1·1 g Magnesium bereiteten und konzentrierten Lösung auf 7 g *o*-Methoxybenzylbromid vorgenommen. Es wurden 0·52 g bei 10 mm und 60 bis 65° siedender *o*-Kresolmethyläther, 0·51 g bei 75 bis 85° siedendes *o*-Methoxy-*n*-propylbenzol und 2·75 g bei 86 bis 87° schmelzendes Diorthodimethoxydibenzyl gewonnen. Die Ausbeute an *o*-Methoxy-*n*-propylbenzol ist in diesem Falle die schlechteste und beträgt nur 9·7%.

¹ Spica, Ber. der Deutschen chem. Ges., 12, 295 (1879).

Phenylmagnesiumbromid und *o*-Methoxybenzylbromid.

1·24 g Magnesium wurde mittels 8 g Brombenzol in 30 cm³ Äther aufgelöst und hierauf 8·1 g *o*-Methoxybenzylbromid hinzugefügt. Nach Ablauf der ziemlich lebhaften Reaktion wurde eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht und dann aufgearbeitet. So erhielt ich außer einem kleinen Vorlauf 4·82 g einer bei 154 bis 156° und 10 mm siedenden Flüssigkeit und eine höhere inkonstant siedende Fraktion. Die Hauptmenge erwies sich nach einer Verbrennung als das noch unbekannte *o*-Methoxyphenyl, phenylmethan in einer Ausbeute von 60%.

0·1370 g gaben 0·4238 g CO₂ und 0·0888 g H₂O. Gef. C 84·37, H 7·25%. Ber. für C₁₄H₁₄O C 84·80, H 7·12%.

Methylmagnesiumbromid und *m*-Methoxybenzylbromid.

m-Methoxybenzylbromid wurde aus *m*-Methoxybenzylalkohol gewonnen.

Zunächst wurde nach Tiemann¹ aus *m*-Nitrobenzaldehyd *m*-Oxybenzaldehyd dargestellt, der nach einem beim *o*-Methoxybenzaldehyd angegebenen Verfahren in *m*-Methoxybenzaldehyd² überführt wurde. Letzterer siedete bei 12 mm und 110 bis 111° und wurde in derselben Weise wie *o*-Methoxybenzaldehyd in den Alkohol umgewandelt. *m*-Methoxybenzylalkohol³ ist eine bei 9 mm und 129·5° siedende Flüssigkeit. Aus dem in der dreifachen Menge Benzol gelösten Alkohol wurde durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoff *m*-Methoxybenzylbromid als eine bei 13 mm und 123·5° siedende, beißend riechende Flüssigkeit erhalten.

0·2011 g gaben nach der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge 0·1876 g AgBr. Gef. Br 39·88%, ber. für C₈H₉OBr 39·77%.

5·85 g *m*-Methoxybenzylbromid wurden im genauen Apparat mit einer aus 1·25 g Magnesium und 6 g Brommethyl bereiteten ätherischen Lösung erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfand. Im ganzen hatten sich 240 cm³ Gas bei 15° und 752 mm entwickelt, das sich, da es von Brom nicht angegriffen wurde, als Äthan erwies. Das Reaktionsgemisch gab

¹ Tiemann, Ber. der Deutschen chem. Ges., 15, 2045 (1882).

² Tiemann, ebendasselbst.

³ C. Mettler, ebenda, 39, 2939 (1906).

beim Aufarbeiten 1·35 g von bei 10 mm und 75 bis 77° siedendem *m*-Methoxyäthylbenzol, das von A. Klages¹ als eine bei 12 mm und 77 bis 79° siedende Flüssigkeit beschrieben worden ist. Die Ausbeute beträgt in diesem Falle an *m*-Methoxyäthylbenzol 34·1 %.

Außerdem wurden 1·2 g eines bei 195 bis 200° und 10 mm siedenden Körpers erhalten, der bei Zimmertemperatur nicht erstarrte. Erst durch Eintauchen in ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther erhielt man ein Glas, welches bei langsamem Anwärmen kristallinisch wurde. Durch Umlösen aus wenig Alkohol erhielt ich bei 39 bis 40° schmelzende Krystalle. Diese Verbindung gab bei der Verbrennung schwankende Kohlenstoffwerte und gehört also zu den sogenannten schwer verbrennlichen Substanzen.

- I. 0·1355 g gaben 0·3546 g CO₂ und 0·0928 g H₂O.
 II. 0·1273 g gaben 0·3253 g CO₂ und 0·0889 g H₂O.
 Gef. I. C 71·37, H 7·67%. II. C 69·70, H 7·64%.
 Ber. für C₁₆H₁₈O₂ C 79·29, H 7·49%.

Erst durch Anwendung der mikroanalytischen Verbrennungsmethode von Pregl, die ich der Güte des Herrn Dr. Bregant verdanke, erhielt man Zahlen, die für den Kohlenstoff gut stimmten.

7·02 mg gaben 20·44 mg CO₂ und 5·87 mg H₂O. Gef. C 79·41, H 9·35%.
 Ber. für C₁₆H₁₈O₂ C 79·29, H 7·49%.

Auch eine Molekulargewichtsbestimmung und eine Methoxylbestimmung lieferten Zahlen, die auf Di-metadimethoxydibenzyl stimmen.

0·2810 g gaben bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in 13·1 g Benzol 0·221° Siedepunkterhöhung, was einem Molekulargewichte 259 entspricht. Für C₁₆H₁₈O₂ berechnet sich 242.

0·1123 g Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·2131 g AgJ. Gef. OCH₃ 25·06, ber. für C₁₄H₁₂(OCH₃)₂ 25·63% OCH₃.

240 cm³ Äthan bei 15° und 752 mm sind 220 cm³ Äthan bei 0° und 760 mm oder 0·2949 g, das ist 67·6% der theoretischen Menge, in guter Übereinstimmung mit der zu 34·1% gefundenen Ausbeute an *m*-Methoxyäthylbenzol.

¹ A. Klages, Ber. der Deutschen chem. Ges., 36, 3593 (1903).

Versuche mit Anisylbromid.

Anisylbromid wurde aus Anisalkohol gewonnen. Stellt man Anisalkohol nach dem Verfahren von Cannizzaro und Bertagnini¹ her, so erhält man stets ein durch Anisaldehyd verunreinigtes Produkt. Ich modifizierte die Methode auf folgende Weise:

Zu 300 cm^3 Anisaldehyd wurden allmählich 900 cm^3 einer äthylalkoholischen Kalilauge, wovon 1 cm^3 0·25 g KOH enthielt, gegeben, nach 24 Stunden mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und mittels Wasserdampf der Alkohol möglichst abgeblasen. Nun wurde die alkalische Lösung ausgeäthert, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 132 und 133° und 10 mm ging fast alles über. Das Produkt war rein und erstarrte beim Kühlen an der Wasserleitung zu Krystallen, die bei 25° schmolzen, in guter Übereinstimmung mit dem von Cannizzaro und Bertagnini angegebenen Schmelzpunkte. Später wurde von Biedermann¹ der Schmelzpunkt 45° angegeben. Dieser Unterschied beruht wahrscheinlich darauf, daß das von Biedermann über Schwefelsäure aufbewahrte Präparat sich allmählich in Anisyläther, für den ich den Schmelzpunkt 40 bis 41° fand, umgewandelt hatte. Tatsächlich konnte ich beobachten, daß diese Umwandlung eintritt, wie denn überhaupt Anisylalkohol durch verschiedene Stoffe leicht in Anisyläther übergeht. Schüttelt man beispielsweise Anisylalkohol in ätherischer Lösung mit einer wässerigen sauren Natriumsulfatlösung und dunstet dann den Äther ab, so erhält man fast keinen Anisalkohol, dagegen große Mengen eines bei 40 bis 41° schmelzenden Körpers, der sich nach einer Verbrennung als Anisyläther erwies.

0·1125 g gaben 0·3058 g CO_2 und 0·0707 g H_2O . Gef. C 74·13, H 7·03%.
Ber. für $C_{16}H_{18}O_3$ C 74·38, H 7·03%.

Beim Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in Anisalkohol gelingt es leicht, letzteren von etwa vorhandenem Anisaldehyd zu befreien. Der Anisaldehyd bildet nämlich, wie

¹ Cannizzaro und Bertagnini, Ann. d. Pharm., 98, 189 (1877).

² Biedermann, Ber. der Deutschen chem. Ges., 19, 2376 (1886).

D. Vorländer¹ fand, mit Bromwasserstoff eine additionelle Verbindung, die bei Anwesenheit von überschüssigem Bromwasserstoff so gut wie unlöslich in den meisten Lösungsmitteln ist. Eine derartige Trennung war aber nur bei einem nach Cannizzaro und Bertagnini hergestellten *p*-Methoxybenzylalkohol nötig.

Zur Herstellung des *p*-Methoxybenzylbromids wurden in 40 g Anisalkohol, der mit 80 cm³ Benzol verdünnt war, trockener Bromwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Zuerst wurde der Bromwasserstoff nur gelöst bis nach einiger Zeit plötzlich unter Erwärmung Wasserabscheidung eintrat.

Eine stärkere Erwärmung wurde durch Eintauchen in kaltes Wasser gemäßigt. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Benzol von dem abgeschiedenen wässrigen Bromwasserstoff getrennt und im Vakuum vom überschüssigen Benzol befreit. Bei der Destillation ging fast alles bei 12 mm und 126 ° über. Es bildet eine farblose, an der Luft sich bald grünlich oder bräunlich färbende Flüssigkeit, die infolge teilweiser Bromwasserstoffabspaltung raucht. Beim Aufbewahren zersetzt es sich allmählich und geht in ein in organischen Solventien schwer lösliches Harz über. Das Brom im *p*-Methoxybenzylbromid ist außerordentlich reaktionsfähig. Beim Schütteln mit ein Zehntel-*n* wässriger Kalilauge kann es direkt titriert werden.

I. 0·2034 g verbraucht beim Schütteln mit 0·102 normaler KOH in einer Schüttelflasche und Zurücktitrieren 9·9 cm³ 0·102 normaler KOH.

II. 0·3204 g gaben bei der Brombestimmung nach Carius 0·2985 g AgBr. Gef. Br I. 39·70, II. 39·64⁰/₀. Ber. für C₈H₉OBr Br 39·77⁰/₀.

Beim Erhitzen auf 130 bis 140° spaltet es nach einiger Zeit HBr ab und geht in ein durchscheinendes bräunliches Harz über.

Versuche, die darauf hienzielten, *p*-Methoxybenzylchlorid und -jodid zu erhalten, schlugen fehl. Die auf ähnliche Weise wie das Bromid erhaltenen rohen Chloride und Jodide spalteten beim Destillieren im Vakuum sogleich Halogenwasserstoffsäure ab und gingen in ein Harz über.

¹ D. Vorländer, Ann. der Chem., 341, 19 (1905).

Methylmagnesiumbromid und *p*-Methoxybenzylbromid.

Eine aus 2 g Magnesium und 8 g Brommethyl in 30 cm^3 Äther bereitete Lösung wurde mit 10 g Anisylbromid in 10 cm^3 absoluten Äther vermischt. Bald trat eine heftige Reaktion ein, die durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser gemäßigt wurde. Nach kurzem Kochen am Rückflußkühler wurde aufgearbeitet und dabei 6.1 g eines bei 75° und 10 mm siedenden Körpers erhalten, der nach einer Verbrennung sich als *p*-Methoxyäthylbenzol in 90prozentiger Ausbeute erwies.

0.1290 g gaben 0.3729 g CO_2 und 0.1018 g H_2O . Gef. C 78.84, H 8.83%.
Ber. für $C_9H_{12}O$ C 79.36, H 8.89%.

Es ist, wie schon J. Moschner¹ und Klages² fanden, eine anisartig riechende Flüssigkeit.

Methylmagnesiumjodid und *p*-Methoxybenzylbromid.

1.54 g Magnesium wurden durch 10 g Jodmethyl in 35 cm^3 Äther in Lösung gebracht und hierauf 10 g *p*-Methoxybenzylbromid langsam eingetragen. Nach Ablauf der heftigen Reaktion wurde aufgearbeitet und 0.91 g bei 10 mm und 74° siedendes *p*-Methoxyäthylbenzol erhalten. Im Kölbchen blieb ein höher siedender bald krystallinisch erstarrender Körper vom Schmelzpunkte 120 bis 124° in einer Ausbeute von 4.5 g zurück. Nach mehrmaligem Umlösen aus Äthylalkohol schmolz er bei 126 bis 127°. Es ist das schon von Manchot und Zahn³ sowie von M. Freund und H. H. Reitz⁴ anderweitig gewonnene Diparadimethoxydiphenyl, wie auch eine Verbrennung erwies.

0.1217 g gaben 0.3517 g CO_2 und 0.0827 g H_2O . Gef. C 78.82%,
H 7.61%. Ber. für $C_{16}H_{18}O_2$ C 79.29, H 7.49%.

Die Ausbeute an *p*-Methoxyäthylbenzol war hier nur 13.5%.

¹ J. Moschner, Ber. der Deutschen chem. Ges., 32, 1262 (1899).

² A. Klages, ebenda, 36, 3592 (1903).

³ Manchot und Zahn, Ann. der Chem. 345, 329 (1906).

⁴ M. Freund und H. H. Reitz, Ber. der Deutschen chem. Ges., 39, 2235 (1906).

Äthylmagnesiumchlorid und *p*-Methoxybenzylbromid.

6·6 g Anisylbromid wurden mit einem aus 2·3 g Magnesium und etwas mehr als der berechneten Menge ätherischer Chloräthyllösung hergestelltem »Grignard Reagens« zur Einwirkung gebracht und bei der Aufarbeitung 3·92 g oder 88% der berechneten Menge an bei 9 mm und 86·5° siedendem *p*-Methoxy-*n*-propylbenzol, sowie 0·62 g Diparadimethoxydibenzyl erhalten.

Die Verbrennung bewies, daß das bei 86·5° und 10 mm siedende Produkt *p*-Methoxy-*n*-propylbenzol¹ ist.

0·1203 g gaben 0·3505 g CO₂ und 0·1012 g H₂O. Gef. C 79·46, H 9·41%.
Ber. für C₁₀H₁₄O C 79·94, H 9·40%.

Äthylmagnesiumbromid und Anisylbromid.

Eine aus 8 g Äthylbromid und 1·8 g Magnesium in 30 cm³ Äther bereitete Lösung wurde mit 8·6 g *p*-Methoxybenzylbromid in derselben Weise wie vorher zur Einwirkung gebracht und dabei 5·06 g, das ist 85%, an bei 92° und 14 mm siedendem *p*-Methoxy-*n*-propylbenzol und 0·3 g bei 127° schmelzendem Diparadimethoxydibenzyl gewonnen.

Äthylmagnesiumjodid und *p*-Methoxybenzylbromid.

Aus 1·5 g Magnesium, 12 g Äthyljodid und 7 g *p*-Methoxybenzylbromid wurden ganz wie vorher 1·4 g bei 85° und 8 mm siedendes *p*-Methoxy-*n*-propylbenzol und 2·5 g Diparadimethoxydibenzyl erhalten. Die Ausbeute an *p*-Methoxy-*n*-propylbenzol beträgt nur 26·8% der berechneten Menge.

***n*-Propylmagnesiumbromid und *p*-Methoxybenzylbromid.**

1·8 g Magnesium wurden durch 9 g *n*-Propylbromid in 35 cm³ Äther gelöst und 9 g *p*-Methoxybenzylbromid hinzugegeben. Beim Verarbeiten des nach Ablauf der Reaktion

¹ H. Schiff, Ber. der Deutschen chem. Ges., 12, 295 (1879).
A. Klages, ebenda, 32, 1437 (1899).

erhaltenen Gemisches wurden 4·81 g, das ist 68·3%, an bei 101 bis 102° und 8 mm siedendem *p*-Methoxy-*n*-Butylbenzol erhalten. Im Kölbchen blieben 1·5 g Diparadimethoxydibenzyl vom Schmelzpunkte 127° zurück.

Das schon von A. Klages¹ dargestellte *p*-Butylanisol gab folgende Verbrennungsdaten:

0·1219 g gaben 0·3589 g CO₂ und 0·1088 g H₂O. Gef. C 80·30, H 9·99%.
Ber. für C₁₁H₁₆O C 80·42, H 9·82%.

Isopropylmagnesiumchlorid und *p*-Methoxybenzylbromid.

8 g *p*-Methoxybenzylbromid wurden mit einer aus 2·2 g Magnesium und 10 g Isopropylchlorid in 50 cm³ Äther bereiteten Lösung zur Reaktion gebracht. Nach Ablauf derselben wurde kurze Zeit gekocht und aufgearbeitet. Im Vakuum gingen bei 10 mm 1·29 g bei 70 bis 75° und außer einer kleinen Zwischenfraktion 2 g bei 9 mm und 92 bis 94° über. Im Destillierkolben blieben 1·4 g bei 127° schmelzendes Dianisyl. Die erste Fraktion ist wohl nach dem Siedepunkte *p*-Kresolmethyläther. Die bei 8 mm und 92 bis 94° siedende Flüssigkeit ist das noch nicht dargestellte *p*-Methoxyisobutylbenzol in einer Ausbeute von 30·6%.

0·1080 g gaben 0·3168 g CO₂ und 0·0918 g H₂O. Gef. C 80·00, H 9·51%.
Ber. für C₁₁H₁₆O C 80·42, H 9·83%.

In fast ebensoguter Ausbeute erhielt ich den Körper aus Isopropylbromid und *p*-Methoxybenzylbromid.

1·8 g Magnesium wurden in 40 cm³ Äther mit 12 g Isopropylbromid in Lösung gebracht und bei der Verarbeitung nach Ablauf der mit 9 g *p*-Methoxybenzylbromid durchgeführten Reaktion 1·5 g bei 70 bis 75° und 10 mm siedender *p*-Kresolmethyläther, 2·2 g bei 8 mm und 92 bis 93° siedendes *p*-Methoxyisobutylbenzol, sowie 1·4 g Dianisyl gewonnen.

Die Ausbeute von *p*-Methoxyisobutylbenzol beträgt 29·8%.

¹ Klages, Ber. der Deutschen chem. Ges., 37, 3987 (1904).

Isobutylmagnesiumbromid und *p*-Methoxybenzylbromid.

Aus 10 g Isobutylbromid und 1·75 g Magnesium wurde in 35 cm³ Äther eine Lösung hergestellt, 5·5 g Anisylbromid hinzugegeben und nach Ablauf der lebhaften Reaktion verarbeitet. Bei der Vakuumdestillation wurden 2·4 g einer bei 18 mm und 126 bis 127° siedenden Flüssigkeit erhalten, die sich als das noch nicht dargestellte *p*-Methoxyisoamylbenzol erwies.

0·1130 g gaben 0·3339 g CO₂ und 0·1022 g H₂O. Gef. C 80·59, H 10·12⁰/₁₀. Ber. für C₁₂H₁₈O C 80·83, H 10·19⁰/₁₀.

Die Ausbeute daran beträgt 50⁰/₁₀. Außerdem wurden 1·4 g bei 127° schmelzendes Dianisyl erhalten.

Tertiäres Butylmagnesiumchlorid und *p*-Methoxybenzylbromid.

Zu 3 g Magnesiumspänen und etwas Jod in 50 cm³ Äther wurden bei + 10 bis 15° 26 cm³ tertiäres Butylchlorid gegeben und nach längerem Stehen die vom ungelösten Magnesium abgegossene Lösung mit 5 g *p*-Methoxybenzylbromid versetzt. Beim Verarbeiten des Reaktionsgemisches erhielt man bei 70 bis 75° und 10 mm siedenden *p*-Kresolmethyläther und 1·1 g bei 103 bis 104° und 9 mm. Letzteres ist tertiäres *p*-Methoxyamylbenzol in einer Ausbeute von 24·9⁰/₁₀.

0·1051 g gaben 0·3099 g CO₂ und 0·0945 g H₂O. Gef. C 80·42, H 10·06⁰/₁₀. Ber. für C₁₂H₁₈O C 80·83, H 10·19⁰/₁₀.

Kreysler¹ beschreibt *p*-Methoxytertiär-Amylbenzol als eine bei 216 bis 217° siedende Flüssigkeit.

Ferner wurden 1·5 g bei 127° schmelzendes Dianisyl erhalten.

Isoamylmagnesiumbromid und *p*-Methoxybenzylbromid.

Aus 2·7 g Magnesium und etwas mehr als der berechneten Menge Isoamylbromid hergestelltem Isoamylmagnesiumbromid wurden mit 8 g *p*-Methoxybenzylbromid 3·84 g bei 125 bis

¹ Kreysler, Ber. der Deutschen chem. Ges., 18, 1711 (1885).

125·5° und 9 *mm* siedendes *p*-Methoxyisohexylbenzol in einer Ausbeute von 50% gewonnen.

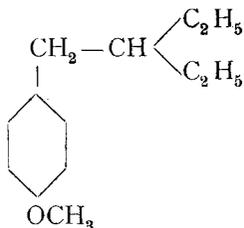
Als Nebenprodukte wurden bei 45 bis 46° und 16 *mm* siedendes Diisoamyl und etwas bei 127° schmelzendes Dianisyl neben einem nicht krystallisationsfähigen Produkt erhalten.

Das *p*-Methoxyisohexylbenzol gab folgende Verbrennungszahlen.

0·1088 *g* gaben 0·3221 *g* CO₂ und 0·1005 *g* H₂O. Gef. C 80·74, H 10·34%. Ber. für C₁₃H₂₀O C 81·18, H 10·49%.

Diäthylcarbinolmagnesiumbromid und *p*-Methoxybenzylbromid.

In eine aus 2 *g* Magnesium und 14 *g* γ -Brompentan gewonnene Lösung wurden 9 *g* *p*-Methoxybenzylbromid eingetragen. Nach Ablauf der heftigen Reaktion und 5 Minuten langem Erwärmen wurde wie gewöhnlich verarbeitet und außer einer niedrig siedenden Fraktion 4·3 *g* bei 14 *mm* und 128 bis 129° und 2·1 *g* bei 126 bis 127° schmelzendes Dianisyl erhalten. Die Hauptfraktion siedete bei nochmaligem Destillieren bei 9 *mm* und 124 bis 125° und war ein *p*-Methoxyisohexylbenzol folgender Konstitution



in einer Ausbeute von 50%.

0·1143 *g* gaben bei der Verbrennung 0·3403 *g* CO₂ und 0·1100 *g* H₂O. Gef. C 81·20, H 10·77%. Ber. für C₁₃H₂₀O C 81·18, H 10·49%.

Es bildet eine Flüssigkeit von zwar schwachem, aber eigenartigem und nicht anisähnlichem Geruch.

Diäthylcarbinolmagnesiumjodid und *p*-Methoxybenzylbromid.

γ -Jodpentan wurde nach Wagner und Saytzev¹ gewonnen.

Aus 24 g γ -Jodpentan wurde mit 2·91 g Magnesium eine Lösung bereitet und 6·1 g Anisylbromid hinzugegeben.

Bei der Vakuumdestillation wurden außer bei 42° und 10 mm siedendem unreinem *s*-Tetraäthyläthan und einer Zwischenfraktion bis 125° nur einige Tropfen bei 125 bis 127° und 10 mm erhalten. Im Kölbchen blieb ein Rückstand, der beim Verreiben mit Äther bei 127° schmelzendes Diparadi-methoxydibenzyl gab.

p-Methoxyhexylbenzol hatte sich aus dem Jodid nur wenig gebildet.

Phenylmagnesiumbromid und *p*-Methoxybenzylbromid.

Zu einer aus 1·24 g Magnesium in 30 cm³ Äther und 8 g Brombenzol hergestellten Lösung wurden 9 g *p*-Methoxybenzylbromid in 25 cm³ Äther hinzugefügt. Nach Ablauf der Reaktion wurde 5 Minuten erwärmt und dann aufgearbeitet. Dabei wurden 7 g eines bei 157 bis 158° und 8 mm siedenden Körpers erhalten, der sich als *p*-Methoxyphenyl, phenylmethan erwies. Das anfangs flüssige Produkt erstarrte in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Azeton anfangs glasig. Beim Herausnehmen aus der Kältemischung entstanden Krystallkerne und schließlich krystallisierte das Ganze. Ein eingetauchtes Thermometer hielt sich bei vorsichtigem Schmelzen des Körpers bei + 20 bis 21°. Die Ausbeute beträgt 78%₀ der berechneten.

I. 0·1230 g gaben 0·3804 g CO₂ und 0·0811 g H₂O.

II. 0·2860 g gaben bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in 13·1 cm³ Benzol 0·322° Siedepunkterhöhung.

Gef. I. C 84·35, H 7·38%₀, Molekulargewicht 181. Ber. für C₁₄H₁₄O
C 84·80, H 7·12%₀, Molekulargewicht 198.

Dieselbe Verbindung glaubt Paterno² aus Anisol und Benzylchlorid erhalten zu haben und beschreibt sie als eine

¹ Wagner und Saytzev, Annalen der Chemie, 179, 317 (1876).

² Paterno, Gazz. ch. it., 1, 589 (1871); ebenda, 2, 5 (1872).

bei 10 *mm* und 177° siedende Flüssigkeit, also nicht übereinstimmend mit meinem Befunde.

Phenylmagnesiumjodid und *p*-Methoxybenzylbromid.

In ganz anderer Art reagiert Phenylmagnesiumjodid.

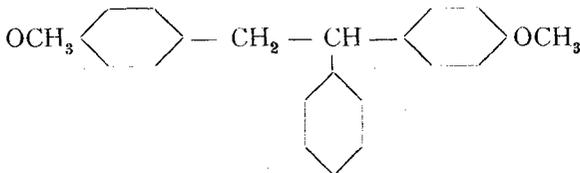
8·3 *g* Anisylbromid ließ ich auf eine aus 1 *g* Magnesium und 8·5 *g* Jodbenzol bereitete ätherische Lösung einwirken. Nachdem die durch Kühlung gemäßigte Reaktion abgelaufen war, wurde 5 Minuten gekocht und dann aufgearbeitet. Bei der Vakuumdestillation ging außer einem Vorlauf beim Siedepunkt des Phenyl-*p*-Methoxyphenylmethans nur wenig über. Vielmehr blieben 4·5 *g* eines Harzes im Kölbchen zurück. Dieses destillierte unter teilweiser Zersetzung bei 333 bis 340° und 10 *mm* und erstarrte wieder allmählich harzig.

Die Verbindung gab folgende Zahlen:

- I. 0·2060 *g* gaben bei der Methoxybestimmung nach Zeisel 0·2917 *g* AgJ.
- II. 0·2400 *g* gaben bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrier-
methode in 18·0 *g* Benzol 0·200° Depression.
- III. 0·1250 *g* lieferten 0·3746 *g* CO₂ und 0·0775 *g* H₂O.

Gef. OCH₃ 18·70%, Molekulargewicht 333, C 81·73, H 6·94%. Ber.
für C₂₂H₂₂O₂ OCH₃ 19·50%, Molekulargewicht 318, C 82·97, H 6·97%.

Die Verbindung C₂₂H₂₂O₂, die nach der Analyse wahrscheinlich vorliegt, könnte in Analogie zur Entstehung des 1, 2, 3-Triphenylpropans folgende Konstitution besitzen,



indem das durch Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid auf *p*-Methoxybenzylbromid neben Benzol entstehende Radikal (OCH₃)C₆H₄-CH< sowohl einen Phenyl- als auch einen Anisylrest bindet.

Benzylmagnesiumchlorid und *p*-Methoxybenzylbromid.

Zu einer aus 8 g Benzylchlorid und 1·53 g Magnesium in absolutem Äther bereiteten Lösung wurde 10 g *p*-Methoxybenzylbromid gegeben und nach Ablauf der Reaktion aufgearbeitet. Bei der Vakuumdestillation wurden 6·6 g eines bei 8 mm und 166 bis 167° siedenden Körpers erhalten, der beim Erkalten erstarrte. Durch Umlösen aus heißem Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt des Körpers, der sich nach einer Verbrennung und Schmelzpunkt als das von Freund und Remse¹ zuerst erhaltene 1-*para*-Methoxyphenyl, 2-phenyläthan erwies, auf 60 bis 61°.

0·1162 g gaben 0·3598 g CO₂ und 0·0779 g H₂O. Gef. C 84·45, H 7·50%. Ber. für C₁₅H₁₆O C 84·85, H 7·60%.

Durch die Synthese, die Freund und Remse ausführten, ist die Konstitution dieses Körpers als die oben angegebene festgelegt. Diese Feststellung ist in diesem Falle deshalb nötig, weil das Benzylmagnesiumchlorid bekanntlich in zwei verschiedenen Formen existiert.

Äthylmagnesiumbromid und α -Brom, α -Phenylpropan.

α -Chlor-, α -Phenylpropan wurde aus dem nach P. Schorigin² hergestellten α -Phenyl, α -Oxypropan durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff gewonnen.

Ein Versuch, das rohe Produkt durch eine Vakuumdestillation zu reinigen, schlug fehl, da infolge der höheren Temperatur HCl-Abspaltung eintrat, wie eine Titration mit ein Zehntel *n*-KOH zeigte.

0·9092 g verbrauchten beim Erwärmen mit 0·101 *n*-KOH am Rückflußkühler 33·9 cm³ 0·101 *n*-KOH. Gef. Cl 0·1213 g, entsprechend einem Gehalt von 58·14% Phenyläthylchloromethan. Durch Abspaltung von HCl entsteht daraus 1-Phenyl-, 2-Methyläthylen, das dem Chlorid einen angenehmen Geruch verleiht.

Deshalb wurde aus dem Phenyläthylcarbinol das Bromid hergestellt, jede stärkere Temperaturerhöhung vermieden und sogleich verarbeitet.

¹ M. Freund und P. Remse, Ber. der Deutschen chem. Ges., 23, 2865 (1890).

² P. Schorigin, Ber. der Deutschen chem. Ges., 41, 2721 (1908).

12 g α -Brom, α -Phenylpropan wurden mit einer aus 2·7 g Magnesium und 12 g Bromäthyl bereiteten Lösung zur Reaktion gebracht und schließlich noch einige Zeit am Rückflußkühler gekocht. Beim Aufarbeiten gingen 6 g bei 180 bis 205° über, nebst einem höher siedenden Rest.

Die bei 180 bis 205° siedende Fraktion wurde mit Brom behandelt zwecks Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Das Ganze wurde nun im Vakuum destilliert und gab 4 g bei 22 mm und 83 bis 85° siedendes 3-Phenylpentan nebst höher siedenden Bromiden. Das 3-Phenylpentan ging bei 750 mm und 185 bis 188° über in Übereinstimmung mit einem früheren Versuch und den Angaben von A. Klages.¹

Der höher siedende Rest erstarrte zu Krystallen, die nach mehrmaligen Umkrystallisieren aus Äthylalkohol bei 92 bis 93° schmolzen. Nach Schmelzpunkt und Verbrennung liegt das von Moritz und Wolfenstein² auf anderem Wege erhaltene γ , δ -Diphenylhexan vor.

0·1292 g gaben 0·4277 g CO₂ und 0·1110 g H₂O. Gef. C 90·27, H 9·62%. Ber. für C₁₈H₂₂ C 90·69, H 9·31%.

Methylmagnesiumbromid und Phenylmethyläthylmethylbromid.

Phenylmethyläthylmethylbromid wurde ähnlich wie das Chlorid nach Klages³ als eine nicht destillierbare und schon bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff abspaltende Flüssigkeit erhalten.

Eine aus 1·25 g Magnesium und 5 g Brommethyl in üblicher Weise bereitete Lösung wurde mit 8 g Phenylmethyläthylmethylbromid versetzt und nach Verlauf der ersten Einwirkung einige Zeit am Wasserbade gekocht. Beim Verarbeiten wurden 4·62 g einer bei 188 bis 192° und 750 mm siedenden Flüssigkeit erhalten, die nach einer Bromaddition 0·699 g 1-Methyl, 1-Phenyl, 2-Methyläthylen enthielt.

¹ A. Klages, Ber. der Deutschen chem. Ges., 36, 3693 (1903).

² Moritz und Wolfenstein, ebenda, 32, 2553 (1899).

³ Klages, ebenda, 35, 3508 (1902).

0·419 *g* verbrauchten 7 *cm*³ einer Lösung von Brom in Chloroform, wovon 1 *cm*³ 0·121 *g* Brom enthielt.

Das Gemisch wurde nun im Vakuum destilliert und gab 3 *g* eines bei 78 bis 82° und 14 *mm* siedenden Körpers, der bei 747 *mm* und 186 bis 189° überging. Durch seine gesättigte Natur und Siedepunkt ist er hinreichend als Dimethyl, Äthylphenylmethan, für das mehrere Forscher¹ den Siedepunkt 187 bis 190° fanden, charakterisiert. Die Ausbeute beträgt 36%.

Methylmagnesiumbromid und Diphenylbrommethan.

Zu einer aus 1 *g* Magnesium und 4 *g* Brommethyl bereiteten und im genaueren Apparat befindlichen Lösung wurden langsam 7·2 *g* Diphenylbrommethan hinzutropfen gelassen, wobei 15 *cm*³ durch Brom nicht absorptionsfähiges Gas, also Äthan, sich entwickelten. Daraus wurden 4·4 *g* einer bei 12·5 *mm* und 135·5 bis 136° siedenden Flüssigkeit erhalten, während im Destillationsgefäß 0·27 *g* einer bei 208° schmelzenden Substanz zurückblieben.

Die bei 136° und 12·5 *mm* siedende Flüssigkeit ist Methyl-diphenylmethan, für das A. Klages und Heilmann,² die es anderweitig erhielten, den Siedepunkt 136° bei 12 *mm* angeben.

0·1446 *g* gaben 0·4856 *g* CO₂ und 0·1012 *g* H₂O. Gef. C 91·60, H 7·84%. Ber. für C₁₄H₁₄ C 92·25, H 7·75%.

Die Ausbeute an Methyl-diphenylmethan war 85%.

Die bei 208° schmelzende Substanz war *s*-Tetraphenyläthan. Als mit einem nach Zagumenny³ hergestelltem *s*-Tetraphenyläthan, das bei 208° schmolz, gemischt wurde, lag der Schmelzpunkt bei 208°.

¹ Friedel und Crafts, Ann. de Chim. et de Phys. (6), 1, 454; Schramm, Monatshefte für Chemie, 9, 622 (1888); Konowalow und Egorow, Journ. der russ. phys.-chem. Ges., 30, 1031 (1899).

² A. Klages und Heilmann, Ber. der Deutschen chem. Ges., 37, 1450 (1904).

³ Zagumenny, Journ. der russ. phys.-chem. Ges., 12, 431 (1880).

Den aufgefangenen 15 cm^3 Äthan bei 19° und 746 mm entsprechen 0.0182 g Äthan oder 0.40 g Tetraphenyläthan, was mit der gefundenen Menge in guter Übereinstimmung steht.

Bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Diphenylbrommethan wurde sehr wenig Methyl-diphenylmethan, dagegen viel *s*-Tetraphenyläthan gewonnen.

Äthylmagnesiumbromid und Diphenylbrommethan.

0.6 g Magnesium wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Bromäthyl in Lösung gebracht und dann allmählich 5 g Diphenylbrommethan hinzugegeben.

Das bei der Umsetzung entstehende *s*-Tetraphenyläthan schied sich zum größten Teil krystallisiert ab. Beim Verarbeiten wurden 1.2 g einer bei 10 mm und 138 bis 140° siedenden Flüssigkeit erhalten, die sich als das bereits bekannte Äthyl-diphenylmethan¹ vom Siedepunkte 139° und 10 mm erwies.

0.1262 g gaben 0.4224 g CO_2 und 0.0936 g H_2O . Gef. C 91.28 , H 8.30% . Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}$. C 91.78 , H 8.22% .

Die Ausbeute beträgt 30% .

Außerdem wurden 7.7 g bei 208 bis 209° schmelzendes *s*-Tetraphenyläthan erhalten.

Äthylmagnesiumjodid und Diphenylbrommethan.

Aus 0.5 g Magnesium, 3.2 g Jodäthyl und 3.8 g Diphenylbrommethan wurde bei gleicher Arbeitsweise wie vorher 0.5 g , das ist 15.7% , Äthyl-diphenyläthan vom Siedepunkte 138° und 10 mm und 1.9 g bei 208 bis 209° schmelzendes *s*-Tetraphenyläthan erhalten.

Methylmagnesiumbromid und Triphenylmethylchlorid.

Triphenylmethylchlorid wurde nach Gomberg in guter Ausbeute gewonnen.

¹ A. Klages und Heilmann, Ber. der Deutschen chem. Ges., **37**, 1450 (1904).

8 g Triphenylchlormethan, die in möglichst wenig Äther gelöst waren, wurden zu einem aus 1·03 g Magnesium und 4 g Brommethyl in 30 cm^3 Äther bereiteten Gemisch allmählich hinzugefügt, wobei sofort Umsetzung eintrat. Daraus wurden 7·4 g eines bei 88 bis 92° schmelzenden Körpers erhalten. Durch einmaliges Umlösen aus wenig Methylalkohol erhielt ich 7 g bei 94 bis 95° schmelzendes Methyltriphenylmethan in einer Ausbeute von 95%.

Auch hier zeigt es sich, daß die Brom- und Chlorverbindungen geeigneter zur Alkylverkettung sind als die Jodide, weil Gomberg und Cone¹ durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Triphenylmethylchlorid in ihrer Berichtigung 70% an bei 94 bis 95° schmelzendem Methyltriphenylmethan erhielten.

Bei Wiederholung des Versuches von Gomberg und Cone erhielt ich ein Rohprodukt, das bei 60·5° erweichte und bei 80·5° klar schmolz. Der Mischschmelzpunkt des durch Umlösen aus Äthylalkohol gereinigten Methyltriphenylmethan mit dem von mir hergestellten Produkte lag bei 94 bis 95°, wodurch die Identität erwiesen erscheint.

α -Naphthylmagnesiumbromid und tertiäres Butylbromid.

In 300 cm^3 Äther wurden 2·43 g Magnesium durch 20·7 g α -Bromnaphthalin in Lösung gebracht. Der durch Abdestillieren des größten Teiles des Äthers gewonnene Rückstand wurde mit 13·7 g tertiärem Butylbromid 24 Stunden am Wasserbade erhitzt. Beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes wurden 5·1 g bei 210 bis 240° siedenden rohen Naphthalins erhalten. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Bei 130 bis 160° und 18 mm destillierte ein zum Teil flüssig bleibendes Produkt und 6 g in der Hauptmenge bei 12 mm und 240 bis 243°.

Das Rohnaphthalin wurde einmal aus Äthylalkohol umkrystallisiert und gab dann den verlangten Schmelzpunkt 78°. Die Fraktion bei 18 mm und 130 bis 160° wog 1 g. Sie wurde nach einiger Zeit von ausgeschiedenen Naphthalinkristallen

¹ Gomberg und Cone, Ber. d. Deutschen chem. Ges., 39, 1466, 2963 (1906).

getrennt und nochmals destilliert. Fast alles ging bei 278 bis 287° als eine naphthalinähnliche Flüssigkeit über.

0·1404 g gaben 0·4679 g CO₂ und 0·1132 g H₂O. Gef. C 90·89, H 9·02%. Ber. für C₁₄H₁₆ C 91·24, H 8·76%.

Die Ausbeute an tertiärem α -Butylnaphthalin ist sehr gering.

Das bei 240 bis 244° und 12 mm destillierte Produkt erstarrte und schmolz bei 150°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol lag der Schmelzpunkt bei 156°. Nach diesem Befunde sowie nach einer mittels der Siedemethode in Benzol ausgeführten Molekulargewichtsbestimmung liegt das schon mehrfach dargestellte $\alpha\alpha$ -Dinaphtyl¹ vor.

0·1229 g Substanz gaben in 13·1 g Benzol 0·100° Siedepunkterhöhung, woraus sich ein Molekulargewicht 250 berechnet. Für C₂₀H₁₄ findet man 254.

¹ F. Ullmann und Jean Bielecki, Ber. der Deutschen chem. Ges., 34, 2185 (1901).