

Über Ätherspaltung und Ersatz von Alkoxyl gegen Alkyl mittels Organomagnesiumhaloide

von

Ernst Späth.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Dezember 1913.)

Allgemeines.

Über die Zersetzung von Äthern durch Organometallverbindungen liegen nur wenige Untersuchungen vor. Die älteste und am besten bekannte unter diesen Reaktionen ist die Einwirkung von Zinkalkylen auf Säureester,¹ wobei der Rest $-OR$ durch ein Alkyl oder Aryl ersetzt wird. Dieselbe Umsetzung trat natürlich auch beim Arbeiten mit magnesiumorganischen Verbindungen ein.² Eine interessante, wenn auch wegen der Umständlichkeit der Ausführung nicht leicht durchführbare Umsetzung fand vor drei Jahren Paul Schorigin,³ nach welchem Äther durch Natriumalkyle in Alkoholate oder Phenolate und Kohlenwasserstoffe gepalten werden.

Für das experimentelle Arbeiten kommen wegen der leichten Herstellbarkeit wohl nur Organomagnesiumverbindungen in Betracht. Doch ist über die Art der Einwirkung dieser Verbindungen auf die verschiedenen Äther noch vieles unbekannt und ungeklärt. Grignard⁴ untersuchte, vielleicht angeregt durch die Arbeit Schorigins, die Zersetzung einiger

¹ Butlerow, Jahresber. über die Fortschritte der Chemie, 1864, 496.

² Grignard, Compt. rend., 132, 336 (1901).

³ Paul Schorigin, Ber. der Deutschen chem. Ges., 43, 1931 (1910).

⁴ V. Grignard, C. r. de l'Acad. des sc., 151, 322 (1910).

Phenoläther durch Alkylmagnesiumhaloide, während Stadnikow,¹ ferner Tschelinzew und Pawlow² gelegentlich ihrer Arbeiten über die Konstitution der Ätherate der Organomagnesiumverbindungen einige Zersetzungen aromatischer Äther konstatierten. A. E. Tschitschibabin³ und Bodroux⁴ gelang es, aus Alkylmagnesiumhaloiden und Orthoameisensäureäthylester Aldehydacetale zu erhalten.

Als ich gelegentlich von Versuchen, die zu einer Aldehydsynthese führen sollten, auf Bromacetal Phenylmagnesiumbromid einwirken ließ, beobachtete ich, daß bei unangegriffenem Brom in der Hauptsache eine Äthoxylgruppe durch Phenyl ersetzt worden war. Um nun beim Arbeiten in diesem Gebiete, worüber ich noch zu berichten gedenke, einige Übersicht zu gewinnen, unternahm ich die Untersuchung der Einwirkung einiger typischer Äther auf Alkylmagnesiumhaloide und berichte im folgenden über die erhaltenen Resultate.⁵

Setzen sich Äther mit Organomagnesiumverbindungen um, so tritt, wie schon von V. Grignard in einigen Fällen beobachtet wurde, folgende Reaktion ein:



Die außer den Halogenmagnesiumalkoholaten oder Phenolaten entstehenden freien Radikale gehen dabei wahrscheinlich Reaktionen ein, wie ich sie früher beschrieb.⁶ Von den beiden Radikalen bleibt gewöhnlich der stärker elektronegative am Sauerstoff haften, doch ist es wahrscheinlich, daß sich Alkoholate und Phenolate beider Radikale, wenn auch in wechselnden Mengen bilden. Der präparativ wichtige Ersatz von Alkoxyl gegen Alkyl mittels dieser Reaktion hängt nicht allein davon ab, welche Alkyle zur Alkoholatbildung verwendet werden,

¹ Stadnikow, Journ. der russ. phys.-chem. Ges., *44*, 1219 (1912).

² Tschelinzew und Pawlow, Journ. der russ. phys.-chem. Ges., *45*, 289 (1913).

³ A. E. Tschitschibabin, Ber. der Deutschen chem. Ges., *37*, 186 (1904).

⁴ Bodroux, C. r. de l'Acad. des sc., *138*, 92 (1904).

⁵ Vgl. auch Ernst Späth.

⁶ Ernst Späth, Monatshefte für Chemie, *34*, 1965 (1913).

sondern ist auch den Gesetzmäßigkeiten unterworfen, die für die Verkettung der freien Radikale gelten. Die Geschwindigkeit des Umsatzes ist wesentlich bedingt durch die mehr oder weniger saure Natur der Alkyle oder Aryle, die den Äther bilden.

Beim Arbeiten mit verschiedenen Äthern ergaben sich oft große quantitative Unterschiede der Umsetzung, weshalb ich im folgenden die einzelnen Äthertypen gesondert betrachte.

Die rein aliphatischen Äther, ROR' , mit ihren schwach sauren Radikalen werden durch Organomagnesiumverbindungen selbst bei höherer Temperatur nur recht langsam zerlegt. In diesem Falle sind nach der Arbeit Schorigin's¹ die Natriumalkyle den Alkylmagnesiumhaloiden bedeutend überlegen. Isoamyläther gab nach mehrtägigem Erhitzen mit Methylmagnesiumjodid nur wenig Amylalkohol. Etwas leichter reagieren Äther sekundärer Alkohole. Der Äthyläther des 2-Methyl-5-Oxyhexans lieferte mit Methylmagnesiumjodid eine größere Menge eines Heptylens, das wohl aus dem intermediär gebildeten Jodmagnesiumheptylat durch die höhere Temperatur oder durch überschüssiges Methylmagnesiumjodid entstanden sein dürfte. Bildung einer Doppelbindung an sekundären und tertiären Alkoholen tritt ja beim Arbeiten mit Organomagnesiumverbindungen oft genug auf.

Ohne daß ich Untersuchungen bieten kann, scheint es mir sehr wahrscheinlich, daß mit elektronegativen Substituenten beschwerte aliphatische Äther durch diese Reaktion leichter gespalten werden dürften.

Äther von Phenolen und aliphatischen Alkoholen reagieren, wie schon Grignard² fand, mit Alkylmagnesiumhaloiden recht lebhaft unter Bildung von Phenolaten. Während Grignard die entsprechenden Organomagnesiumhaloide in den Phenoläthern direkt erzeugte und dann die Zersetzung vornahm, zog ich es vor, zunächst das Ätherat des Äthyläthers herzustellen und daraus durch den Phenoläther das entsprechende Ätherat zu erhalten, das schließlich durch Erwärmen zersetzt wurde. Da

¹ Paul Schorigin, Ber. der Deutschen chem. Ges., 43, 1931 (1910).

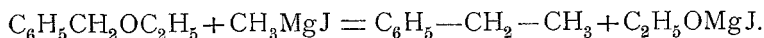
² V. Grignard, C. r. de l'Acad. des sc., 151, 322 (1910).

man so die Mengen der zur Reaktion zu bringenden Substanzen leicht dosieren kann, ist man dadurch imstande, eine stufenweise Verseifung von Äthern mehrwertiger Phenole vorzunehmen. Läßt man beispielsweise auf 1 Mol äthylätherischen Methylmagnesiumhaloid 1 Mol Veratrol einwirken, so lagert sich nach dem Verjagen des Äthyläthers das Organomagnesiumhaloid in der Hauptsache zunächst an eine der beiden Methoxylgruppen des Veratrols an und beim Zersetzen tritt dann die Aufspaltung zum größten Teil nur an dieser Stelle ein. So kommt man stufenweise schließlich zu einem alkoxyfreien Produkte. In manchen Fällen war die Reaktion sehr stürmisch.

Auch die Oxymethylengruppe wird durch Organomagnesiumhaloide geöffnet. Aus dem Methylenäther des 1,2-Dioxy-4-Äthylbenzols bekam ich mittels Methylmagnesiumjodid neben wenig 1,2-Dioxy-4-Äthylbenzol einen Monoäthyläther dieser Verbindung, indem die Gruppe $\text{—O—CH}_2\text{—}$ das Radikal —CH_3 addierte unter Bildung des Restes $\text{—O—C}_2\text{H}_5$.

Von Interesse scheint mir, daß auch reine Phenyläther, die ja bekanntlich den verschiedenen aufspaltenden Agenzien meist widerstehen,¹ auf diese Weise am Sauerstoff geöffnet werden. So bekam ich aus Phenyläther und Äthylmagnesiumbromid Phenol und infolge einer eigentümlichen Ringdrehung *o*-Oxydiphenyl.

Äther von aliphatischen und aromatischen Alkoholen zeigen ein Verhalten, welches in bezug auf die Geschwindigkeit der Umsetzung zwischen aliphatischen und Phenoläthern liegt. Dabei entstehen infolge Alkylverkettung Kohlenwasserstoffe, die sich vom Benzol ableiten, beispielsweise:



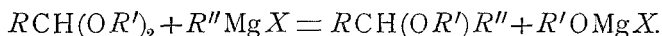
Auch wurde beobachtet, daß Phenylmagnesiumbromid, vielleicht infolge sterischer Behinderung, auf Äther dieser Gruppe nur langsam einwirkt.

Mit der Anzahl der Alkoxygruppen, die an einem Kohlenstoffatom haften, wächst ihre Beweglichkeit und damit auch ihre Reaktionsfähigkeit mit Alkylmagnesiumhaloiden.

¹ Hoffmeister, Ann. der Chemie, 159, 200 (1871).

Vor allem waren es Acetale von Aldehyden und Ketonen, die ich einer genaueren Untersuchung unterzog. Obwohl Grignard¹ in seinem letzten Vortrag »Le Magnésium en chimie organique« sich über die Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloiden auf Acetale wie folgt äußerte: *Ainsi dans les acétals, substitution de l'un des —OR est encore assez difficile (Freundler, Grignard)«,* ist darüber kaum etwas bekannt gewesen.

Die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Acetale von Aldehyden und Ketonen verläuft nach folgendem Schema:



Auf diese Weise können Äther primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole hergestellt werden, je nachdem man mit einem Acetal des Formaldehyds, eines beliebigen Aldehyds oder eines Ketons arbeitet. Besonders beim Arbeiten mit billigen Acetalen, wie Methylal, Äthylal oder Acetal, dürfte die Methode oft gut verwendbar sein. Auch ist bekannt, daß bei der Herstellung von Äthern sekundärer und tertiärer Alkohole nach den gewöhnlichen Methoden oft Olefine als Hauptprodukt entstehen. Dann wird sich die eben angegebene Darstellungsweise gut eignen.

Aus substituierten Acetalen erhält man die entsprechenden substituierten Äther, die zur Synthese verschiedener Körperklassen Anwendung finden werden.

Experimentelles.

Die Darstellung der zur Reaktion verwendeten Organomagnesiumhaloide wurde in absolutem Äthyläther nach einer früher beschriebenen Weise² vorgenommen. Wie schon Grignard fand, tritt die Zersetzung der Äther durch Organomagnesiumhaloide nur dann ein, wenn sie Oxoniumverbindungen bilden. Daher wurde der überschüssige Äthyläther bei 110 bis 130° abdestilliert und nach dem Zumischen des zur

¹ V. Grignard, Bull. de la soc. chim. de France, 13, 14, XV (1913).

² E. Späth, Monatshefte für Chemie, 34, 1975 (1913).

Reaktion zu bringenden Äthers auf höhere Temperatur erhitzt. Dadurch wurde erreicht, daß die letzten Reste des Äthyläthers wegdestillierten, zunächst das Ätherat des zugemischten Äthers sich bildete und dieses bei höherer Temperatur sich allmählich zersetzte. Der mit dem Reaktionskolben verbundene kurze Kugelkühler war mit stehendem Wasser gefüllt und gestattete wohl das Entweichen des Äthyläthers, aber nicht der meist höher siedenden Äther. Erst beim Eintreten einer heftigeren Reaktion wurde intensiver gekühlt. Das so erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit Wasser und verdünnter Salzsäure zersetzt, meist mit Äthyläther aufgenommen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die weitere Trennung geschah gewöhnlich durch Destillation.

Isoamyläther und Methylmagnesiumjodid.

Zunächst wurde aus Isoamyläther (technisch, Kahlbaum) ein vollkommen alkoholfreies Produkt hergestellt. Zu diesem Zwecke wurde der technische Amyläther mit Natrium 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht und hierauf das Destillat nochmals 4 Stunden mit Natrium erhitzt.

Eine aus 14·2 g Jodmethyl und 2·43 g Magnesium dargestellte Lösung wurde bei 130° konzentriert, dann 25 cm³ alkoholfreier Isoamyläther hinzugegeben und 2¹/₂ Tage am Rückflußkühler auf 200 bis 215° erhitzt. Am Ende der Einwirkung hatten sich weiße Krusten abgesetzt. Beim Verarbeiten des Ganzen wurde eine stark nach Amylalkohol riechende Flüssigkeit erhalten, die nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat 4 Stunden am Rückflußkühler mit Natrium zwecks Abscheidung des Amylalkohols gekocht wurde. Nun wurde bei 10 mm und 100° der überschüssige Amyläther völlig abdestilliert und der weiße Rückstand nach dem Abtrennen vom unveränderten Natrium mit Wasser zersetzt. Es schied sich eine unangenehm nach Amylalkohol riechende Flüssigkeit ab, die bei 125 bis 130° und 755 mm destillierte. Die Ausbeute war 0·4 g. Die Konstitution des so erhaltenen Amylalkohols scheint mir jedoch keineswegs sichergestellt, da der Kahlbaumische Isoamyläther wahrscheinlich auch Amyläther anderer Konstitution enthält.

Äthyläther des 2-Methyl-5-Oxyhexans und Methylmagnesiumjodid.

Die Darstellung dieses Äthers ist später beschrieben.

11·2 g Äthyläther des 2-Methyl-5-Oxyhexans wurden mit einer bei 130° konzentrierten Lösung von 2·43 g Magnesium und 14·2 g Jodmethyl 40 Stunden auf 170 bis 190° erhitzt. Im Laufe dieser Zeit hatte sich am Boden des Reaktionsgefäßes eine grauweiß gefärbte Masse abgeschieden, die beim Aufarbeiten mit der Flüssigkeit 1·48 g bei 70 bis 100°, 1·82 g bei 100 bis 135° und 3 g bei 135 bis 145° und 756 mm gab.

Die erste Fraktion verbrauchte beim Titrieren mit einer Lösung von Brom in Chloroform 3·5 cm³ (1 cm³ enthält 0·244 g Brom). Da die bromaddierende Substanz ein Heptylen ist, berechnen sich daraus 0·524 g Heptylen, vielleicht 2-Methyl-4-Hexen. Beim Fraktionieren des bromierten Gemisches destillierten neben einem nicht untersuchten Vorlauf 1·1 g bei 85° und 12 mm. Es ist eine nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, die sich als ein Heptylendibromid, vielleicht 2-Methyl-4, 5-Dibromhexan, erwies.

0·3126 g gaben bei der Brombestimmung nach Carius 0·4570 g AgBr. Gef. Br 62·21%; ber. für C₇H₁₄Br₂ 62·00% Br.

Die zweite Fraktion (100 bis 135°) verbrauchte gleichfalls 3·5 cm³ derselben Lösung von Brom in Chloroform, was 0·524 g Heptylen entspricht. Beim Destillieren des bromierten Gemisches gingen 1 g bei 85° und 12 mm, dem Siedepunkt des vorher analysierten Heptylenbromids über. Die Menge des gebildeten Heptylens aus der ersten und zweiten Fraktion beträgt demnach 1·048 g.

Die letzte Fraktion addierte nicht Brom und gab beim Kochen mit Natrium nur wenig eines Rückstandes, der auf Alkoholat schließen ließe. Demnach ist die zuletzt aufgefangene Flüssigkeit nach Siedepunkt und Verhalten gegen Natrium unveränderter Äthyläther des 2-Methyl-5-Oxyhexans.

Anisol und Isoamylmagnesiumjodid.

Eine aus 2·43 g Magnesium und 20 g Isoamyljodid bereitete und bei 100° konzentrierte Lösung wurde mit 10·8 g Anisol

auf 130 bis 150° erhitzt. Nach Ablauf der Reaktion wurde die mit verdünnter HCl zersetzte, feste Masse mit Äther ausgeschüttelt. Die durch Kalilauge aus dem Äther herausgelösten Phenole gaben bei neuerlichem Ansäuern und Ausschütteln mit Äther 6·8 g Phenol vom Siedepunkte 180 bis 182° und vom Schmelzpunkte 40 bis 41°. Die Ausbeute davon beträgt 78% der berechneten. Die phenolfreie ätherische Lösung gab neben Vorläufen 0·4 g bei 192 bis 194°, vielleicht Isoamylbenzol. Dasselbe beobachtete V. Grignard beim Phenetol.

Anethol und Äthylmagnesiumjodid.

Aus 2·43 g Magnesium und 15·6 g Jodäthyl wurde eine Lösung bereitet, bei 130 bis 140° konzentriert und hierauf mit 15·7 g Anethol auf 150 bis 160° erwärmt. Nach einiger Zeit trat lebhafte Gasentwicklung ein, so daß das Ganze aufschäumte und schließlich fest wurde. Das daraus mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene Öl destilliert im Vakuum zum Teil bei 130 bis 140° und 10 mm und neben einer Zwischenfraktion bei 10 mm und 260 bis 270° als Harz erstarrend. Die Fraktion bei 130 bis 140° erstarrte und schmolz nach einmaligem Umlösen aus Äthylalkohol bei 93°, übereinstimmend mit den Angaben über *p*-Anol.

Veratrol und Methylmagnesiumjodid.

10 g Veratrol wurden mit einer bei 130° konzentrierten Lösung von 1·75 g Magnesium und 10·2 g Jodmethyl auf 160 bis 170° erhitzt. Das nach Ablauf der Reaktion erhaltene Produkt gab beim Zersetzen mit Wasser und verdünnter Salzsäure, Aufnehmen mit Äther eine Lösung, die an Kalilauge Phenole abgab. Die alkalische Lösung lieferte beim Ansäuern und Ausschütteln mit Äther 5·2 g einer bei 89 bis 93° und 11 mm siedenden Flüssigkeit, die nach Siedepunkt, Geruch und sonstigen Eigenschaften nur Guajakol sein kann. Die Ausbeute beträgt 85% der theoretischen. In einigen Fällen verlief die Reaktion sehr stürmisch.

Guajakol und Methylmagnesiumjodid.

2·43 g Magnesium und 14·2 g Jodmethyl wurden gelöst und dann allmählich mit 5 g Guajakol versetzt. Nun wurde der

Äther abdestilliert und 2 Stunden auf 155 bis 160° erwärmt. Das zersetzte Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen. Der Rückstand, der nach dem Abdestillieren des Äthers zurückblieb, destillierte bei 10 *mm* zum Teil bei 91 bis 95° als unverändertes Guajakol, in der Hauptmenge bei 110 bis 125°. Letztere Fraktion erstarrte und gab beim Umlösen aus Benzol bei 104° schmelzendes Brenzcatechin. Der Mischschmelzpunkt mit einem reinen Brenzcatechin (Kahlbaum) lag bei 104°.

Methylenäther des 1,2-Dioxy-4-Äthylbenzol und Methylmagnesiumjodid.

Als ich 7·5 g des obenstehenden Methylenäthers auf eine bei 120° konzentrierte Lösung von 1·22 g Magnesium und 7·1 g Jodmethyl bei 130° einwirken ließ, trat nach einiger Zeit eine heftige Explosion ein.

Der zweite Versuch wurde in derselben Weise begonnen, nur wurde bei Beginn der Reaktion sofort gut gekühlt. Infolge der Gasentwicklung schäumte das Reaktionsgemisch lebhaft auf und erstarrte zu einer lockeren leichten Masse. Beim Aufarbeiten wurde eine Flüssigkeit erhalten, wovon 2·2 g bei 123 bis 126° und 10 *mm*, ferner 2·5 g bei 126 bis 135° und 10 *mm* als angenehm riechende Substanzen übergingen.

Die erste Fraktion ist unreiner Äthyläther des 1,2-Dioxy-4-Äthylbenzols, verunreinigt mit etwas entalkyliertem Phenol. Die Stellung des Äthoxyls wurde nicht ermittelt.

0·1844 g gaben bei der Alkoxybestimmung nach Zeisel 0·2485 g AgJ.
Gef. OC_2H_5 25·86%, ber. für $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ OC_2H_5 27·11%.

Daß kein Methoxyl vorlag, konnte leicht dadurch entschieden werden, daß eine zweite Alkoxybestimmung mit vorgelegtem Dimethylanilin wohl bei 124° schmelzendes Phenyläthyl dimethylammoniumjodid gab, doch nichts des leicht zu fassenden Phenyltrimethylammoniumjodids vom Schmelzpunkte 176°.

Die höhere Fraktion war wahrscheinlich mit Monoäthyläther verunreinigtes Äthylbrenzcatechin. Da beide Körper nahe aneinander sieden, wurde von einer Trennung abgesehen.

0·1728 g gaben bei der Alkoxybestimmung nach Zeisel 0·0914 g AgJ.
Gef. OC_2H_5 10·14%.

Phenyläther und Äthylmagnesiumbromid.

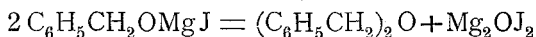
10 g reiner Phenyläther wurde mit einer bei 130° konzentrierten Lösung von 2·43 g Magnesium und 11 g Bromäthyl 15 Stunden auf 170 bis 190° erhitzt. Das zersetzte und mit Äther aufgenommene Produkt gab an Kalilauge Phenole ab, wovon 2 g bei 76 bis 78° und 10 mm destillierten und zu Krystallen vom Schmelzpunkte 39 bis 40° erstarrten. Letzteres ist nach Siedepunkt, Verhalten gegen Eisenchlorid sowie Bromwasser Phenol. Im Kölbchen blieb ein höher siedendes Phenol zurück, das 0·65 g wog und bei 50° schmolz. Nach einmaligem Umlösen aus Petroläther lag der Schmelzpunkt bei 56°. Die Substanz ist identisch mit *o*-Oxydiphenyl. Herr Prof. Höning Schmid, der diese Verbindung seinerzeit auf anderem Wege erhalten hatte, stellte mir gütigst eine Probe von *o*-Oxydiphenyl vom Schmelzpunkte 56° zur Verfügung. Der Mischschmelzpunkt beider Substanzen lag bei 56°.

Der alkaliunlösliche Teil destillierte bei 12 mm und 125° (4·5 g) und war in der Hauptmenge Phenyläther vom Schmelzpunkte 28°.

Benzyläthyläther und Methylmagnesiumbromid.

Methylmagnesiumjodid, das aus 2·43 g Magnesium und 14·2 g Jodmethyl hergestellt und bei 120° konzentriert worden war, wurde mit 13·6 g Benzyläthyläther 8 Stunden auf 160 bis 180° erhitzt. Beim Aufarbeiten erhielt ich 4·2 g bei 130 bis 150° und 755 mm, die bei nochmaligem Destillieren bei 134 bis 137° übergingen, dann 2·2 g bei 150 bis 160° und 10 mm und einen höher siedenden Rest. Die bei 134 bis 137° siedende Flüssigkeit ist Äthylbenzol in einer Ausbeute von 39·6%.

Die bei 150 bis 160° siedende Flüssigkeit ist wahrscheinlich Benzyläther, der nach der Reaktion



entstanden sein könnte.

0·1225 g gaben bei der Verbrennung 0·3782 g CO_2 und 0·0775 g H_2O .
Gef. C 84·20, H 7·08%. Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$: C 84·80, H 7·12%.

Benzylmethyläther und Phenylmagnesiumbromid.

Eine aus 2·43 g Magnesium und 15·7 g Brombenzol bereitete und bei 120° konzentrierte Lösung wurde mit 8·1 g Benzylmethyläther 6 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt. Beim Destillieren des aufgearbeiteten Produktes wurde bei 756 *mm* eine kleinere Fraktion bei 80 bis 150° und eine größere bei 150 bis 210° erhalten, bei 10 *mm* und 125 bis 128° 1·6 g.

Der Vorlauf gab beim Redestillieren wohl etwas Benzol, doch kein Toluol. Die zweite Fraktion lieferte 5 g von bei 168 bis 174° siedendem, unverändertem Benzylmethyläther. Die bei 125 bis 128° und 10 *mm* siedende Flüssigkeit ist Diphenylmethan in einer Ausbeute von 14⁰/₀.

0·1329 g gaben bei der Verbrennung 0·4508 g CO₂ und 0·0872 g H₂O. Gef. C 92·51, H 7·34⁰/₀; ber. für C₁₃H₁₂: C 92·80, H 7·20⁰/₀.

Die Einwirkung fand in diesem Falle recht langsam statt.

Benzyläther und Methylmagnesiumjodid.

Eine bei 110° eingeeengte Lösung von 2·8 g Magnesium und 16 g Jodmethyl wurde mit 10 g Benzyläther 12 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt. Beim Aufarbeiten wurde außer 0·65 g Benzyläther vom Siedepunkte 158 bis 162° und 10 *mm*, 3·5 g von bei 134 bis 136° siedendem Äthylbenzol und schließlich neben einer Zwischenfraktion 3·3 g Benzylalkohol vom Siedepunkte 206 bis 210° erhalten.

Benzylphenyläther und Äthylmagnesiumbromid.

9·2 g Benzylphenyläther (Schmelzpunkt 38°, Siedepunkt bei 10 *mm* und 152 bis 154°) wurden mit einer aus 1·22 g Magnesium und 5·5 g Äthylbromid hergestellten und bei 120° konzentrierten Lösung 15 Stunden auf 170 bis 190° erhitzt. Das mit Äther aufgenommene Reaktionsprodukt wurde mit Kalilauge geschüttelt. Die alkalische Lösung gab beim Ansäuern und Ausäthern 2·3 g einer bei 76 bis 78° und 10 *mm* siedenden Flüssigkeit, die zu einer bei 40 bis 41° schmelzenden Krystallmasse erstarrte. Nach allen Eigenschaften liegt Phenol vor. Beim

Destillieren des alkaliunlöslichen Teiles wurden 3 g *n*-Propylbenzol vom Siedepunkte 155 bis 159° und 758 mm, ferner 2·5 g unveränderter Phenylbenzyläther vom Siedepunkte 148 bis 155° und 10 mm erhalten. Beim Einsäen einer Spur festen Benzylphenyläthers erstarrte letztere Fraktion zu einer bei 38° schmelzenden Masse.

Methylal und Phenylmagnesiumjodid.

Eine bei 130° konzentrierte aus 2·43 g Magnesium und 20·4 g Jodbenzol bereitete Lösung wurde vorsichtig mit 15 g Methylal vermischt und dann 2 Stunden auf 120 bis 130° erwärmt. Beim Aufarbeiten wurden 3·6 g einer bei 59 bis 60° und 14 mm siedenden Flüssigkeit erhalten, die sich als Benzylmethyläther erwies.

0·1452 g gaben nach der Alkoxybestimmung nach Zeisel 0·2752 g AgJ. Gef. OCH_3 25·04%; ber. für $\text{C}_7\text{H}_7(\text{OCH}_3) : \text{OCH}_3$ 25·01%.

Die Ausbeute beträgt 30% der berechneten.

Äthylal und 1, 3-Dimethylphenyl-4-Magnesiumjodid.

Aus 23·2 g Jodxylole ($\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{J} = 1 : 3 : 4$) und 2·43 g Magnesium wurde eine Lösung bereitete, bei 130° konzentriert und hierauf mit 20·8 g Äthylal $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 4 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Beim Aufarbeiten wurden 4·25 g einer bei 100 bis 105° und 11 mm siedenden Flüssigkeit erhalten, die bei nochmaligem Destillieren bei 98 bis 100° und 10 mm überging. Es ist der Äthyläther des 3, 4-Dimethylbenzylalkohols und bildet eine leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

Die Äthoxybestimmung nach Zeisel, die bei raschem Erhitzen wegen der leichten Flüchtigkeit der Substanz meist zu niedrige Werte gibt, lieferte für 0·1901 g Substanz 0·2564 g AgJ. Gef. OC_2H_5 25·85%; ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 27·44% OC_2H_5 .

Äthylal und *p*-Methoxyphenylmagnesiumjodid.

Aus 2·43 g Magnesium und 23·4 g *p*-Jodanisole wurde eine Lösung bereitete, bei 110° konzentriert und dann mit 22 g

Methylendiäthyläther 14 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Beim Aufarbeiten wurden 2·3 g einer bei 106 bis 116° und 11 mm siedenden Flüssigkeit erhalten, die bei nochmaligem Destillieren bei 11 mm und 111 bis 113° siedete. Es ist der Äthyläther des Anisalkohols und bildet eine farblose, eigentümlich süßlich riechende Flüssigkeit. Die Ausbeute ist 14% der theoretischen.

0·1863 g gaben bei der Alkoxybestimmung nach Zeisel 0·5226 g AgJ.
Ber. für $C_7H_8(OC_2H_5)(OCH_3)$ 0·5269 g AgJ.

Acetal und Isoamylmagnesiumbromid.

Eine aus 50 g Isoamylbromid und 8 g Magnesium bereitete Lösung wurde bei 120° eingeengt und dann allmählich mit 40 g Acetal vermischt. Nun wurde 16 Stunden auf 100° erhitzt, wobei die ursprünglich klare Lösung eine halb feste Masse abgeschieden hatte. Das zersetzte Reaktionsprodukt gab eine bei 125 bis 155° und 740 mm siedende Fraktion, die nach vierstündigem Kochen mit Natrium neuerdings destilliert wurde. Bei 138 bis 142° und 740 mm gingen 12·8 g Äthyläther des 2-Methyl-5-Oxyhexans über. Die Ausbeute ist 26·9%.

0·0972 g gaben bei der Verbrennung 0·2654 g CO_2 und 0·1183 g H_2O .
Gef. C 74·47, H 13·62%; ber. für $C_9H_{20}O$ C 74·91, H 13·98%.

Ferner wurden 7 g einer Fraktion von 142 bis 150° und 740 mm erhalten, vielleicht ein Gemisch des obenstehenden Äthers mit Diisoamyl, das bekanntlich bei der Herstellung von Isoamylmagnesiumbromid stets als Nebenprodukt entsteht.

Acetal und Phenylmagnesiumbromid.

Eine bei 120° konzentrierte Lösung von 2·43 g Magnesium und 15·7 g Brombenzol wurde mit 14 g Acetal 1 Stunde zuerst auf 110° und unter allmählichem Steigen der Temperatur schließlich auf 150° erhitzt. Nach Ablauf einer ziemlich lebhaften Reaktion wurde aufgearbeitet und dabei 8·3 g, d. i. 55% bei 11 mm und 67 bis 69° siedendem 1-Äthoxy-1-Phenyläthan erhalten.

0·1287 g gaben bei der Verbrennung 0·3755 g CO_2 und 0·1096 g H_2O .
Gef. C 79·57, H 9·52%; ber. für $C_{10}H_{14}O$ C 79·94, H 9·40%.

Äthoxyacetal und Phenylmagnesiumbromid.

10·8 g Äthoxyacetal wurden mit einer bei 110° konzentrierten Lösung aus 1·62 g Magnesium und 10·5 g Brombenzol im Laufe einer Stunde am Rückflußkühler von 100 bis 200° erhitzt und dann langsam erkalten gelassen. Beim Verarbeiten wurde außer einem bei 10 mm und 50 bis 60° siedenden Vorlauf von Äthoxyacetal 6·52 g bei 100 bis 115° und 10 mm erhalten. Bei nochmaligem Fraktionieren gingen 4·6 g bei 105 bis 106° und 10 mm über. Es liegt 1-Phenyl-1,2-Diäthoxyäthan in einer Ausbeute von 40% vor.

0·1586 g gaben bei der Äthoxybestimmung nach Zeisel 0·3641 g AgJ. Gef. OC_2H_5 44·04%; ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 46·40% OC_2H_5 .

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird diese Verbindung leicht in Phenylacetaldehyd übergeführt.

Acetphenondiäthylacetal und *n*-Propylmagnesiumbromid.

Eine aus 1·22 g Magnesium und 6·2 g *n*-Propylbromid bereitete Lösung wurde mit 6·2 g Äthylacetal des Acetphenons¹ auf 80 bis 90° erwärmt, so daß der Äthyläther aus dem Kühler entweichen konnte. Nachdem der größte Teil des Äthers verdampft war, trat eine lebhaftere Reaktion ein, die zum Erstarren des Reaktionsgemisches führte. Nun wurde mit Äthyläther übergossen und wie sonst aufgearbeitet. 3·6 g gingen bei 92 bis 98° und 13 mm, 2·55 g einer nicht untersuchten Flüssigkeit bei 210 bis 220° und 16 mm über. Die Hauptfraktion ist der Äthyläther des Phenylpropylmethylcarbinols in einer Ausbeute von 59%. Es ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 92 bis 93° und 12 mm siedet.

0·2010 g gaben bei der Äthoxybestimmung nach Zeisel 0·2641 g AgJ. Gef. OC_2H_5 25·19%; ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 23·44% OC_2H_5 .

Die höhere Äthoxyzahl scheint durch geringe Mengen des nahe siedenden Acetphenondiäthylacetals hervorgerufen zu sein.

¹ Diese Verbindung wurde nach A. Arbusow, Journ. der russ. phys.-chem. Ges., 40, 637 (1908), dargestellt.