

208. Wissenschaftliche und Industrielle Berichte von Roure-Bertrand fils. 2. Serie Nr. 5, Evreux, April 1907.
1912. Margosches, B. M. Die chemische Analyse. I. Band: J. Schmidt, Die Anwendung der Hydrazine in der analytischen Chemie. II. Band: H. Nissenson, Die Untersuchungsmethoden des Zinks unter besonderer Berücksichtigung der technisch wichtigen Zinkerze. Stuttgart 1907.
1913. Festschrift: Arbeiten aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg, Theodor Curtius zum 25jährigen Doktorjubiläum gewidmet von den Dozenten am chemischen Laboratorium. Heidelberg 1907.

Der Vorsitzende:
S. Gabriel.

Der Schriftführer:
W. Will.

Mitteilungen.

435. Paul Schorigin: Beiträge zur Kenntnis der Kondensationen, welche durch Natrium bewirkt werden.

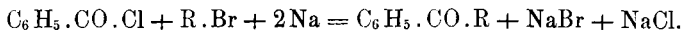
[Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der Kais. Technischen Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 17. Juni 1907.)

Bei der Wurtzschen Kohlenwasserstoffsynthese vereinigen sich bekanntlich zwei positive Radikale R und R' mit einander:



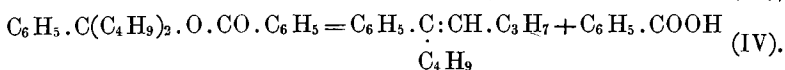
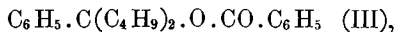
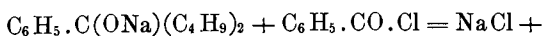
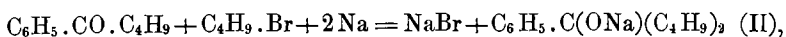
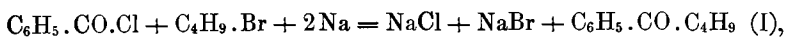
Nach Klinger¹⁾ entsteht bei der Einwirkung von Natrium-amalgam auf Benzoylchlorid Benzil (neben Isobenzil); dabei werden zwei negative Benzoylgruppen mit einander verschmolzen. Ich hielt es darum für wahrscheinlich, daß bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von einem Halogenalkyl und Benzoylchlorid das positive Radikal R sich mit dem negativen Benzoylradikal begieriger als mit dem positiven R vereinigen werde:



Man konnte also dabei die Bildung von einem Keton, $C_6H_5.CO.R$, erwarten. Es erwies sich, daß bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Benzoylchlorid und Isobutylbromid (in trockener

¹⁾ Diese Berichte **16**, 994 [1883].

benzolischer Lösung) eine sehr heftige Reaktion stattfindet; es ist mir aber bis jetzt noch nicht gelungen, aus dem Reaktionsprodukt das betreffende Keton zu isolieren, ich bekam vielmehr einen ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich in mehreren Phasen: zuerst entsteht als Zwischenprodukt das betreffende Keton (I), welches bei der weiteren Einwirkung von Isobutylbromid und Natrium in den tertiären Alkohol (II) übergeht, während dieser letztere sich in den entsprechenden Benzoessäureester (III) verwandelt; der Ester zersetzt sich dann bei der Destillation und bildet dabei Benzoessäure und den Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$ (Phenyl-isobutyl-isopropylläthen).



Die intermediäre Bildung eines tertiären Alkohols wird durch die weiter unten beschriebene Synthese von Phenyldiisoamylcarbinol aus Benzoessäureäthylester und Isoamylbromid bei der Einwirkung von Natrium sehr wahrscheinlich gemacht. Die dritte Phase der Reaktion ist ohne weiteres verständlich, die vierte ist der von Krafft¹⁾ beobachteten Bildung von höheren Olefinen bei der Destillation von Palmitinsäureestern vollkommen analog. Diese Auffassung wird durch die Tatsache unterstützt, daß bei der Destillation von rohem Reaktionsprodukt, welches nach sorgfältigem Waschen mit Kalilauge ein neutrales Öl darstellt, neben dem erwähnten Kohlenwasserstoff noch beträchtliche Mengen von freier Benzoessäure entstehen. Übrigens könnte der Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$ auch direkt aus dem tertiären Alkohol $C_{15}H_{24}O$ durch Wasserabspaltung bei der Destillation (oder während der Reaktion selbst) sich bilden; die Möglichkeit eines solchen Prozesses folgt schon aus den Eigenschaften des nächsten Homologen dieses Alkohols — des unten beschriebenen Phenyldiisoamylcarbinols, welches bei der Vakuumdestillation teilweise eine ähnliche Zersetzung erleidet. Zwecks einer Kontrolle wollte ich denselben Kohlenwasserstoff unmittelbar aus dem entsprechenden tertiären Alkohol $C_{15}H_{24}O$ darstellen; ich bin indessen bei der Synthese dieses Carbinols (nach Grignardscher Methode durch Einwirkung von Isobutylmagnesiumbromid auf Benzoessäuremethylester, resp. Benzoylchlorid) auf uner-

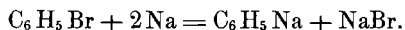
¹⁾ Diese Berichte 16, 3018 [1883].

wartete Schwierigkeiten gestoßen. Es erwies sich nämlich, daß dabei als Hauptprodukt ein sekundärer Alkohol (Phenylisobutylcarbinol) entsteht; das betreffende tertiäre Carbinol konnte überhaupt nicht isoliert werden. Diese Tatsache ist bemerkenswert, denn bei der Anwendung von Isoamylbromid statt Isobutylbromid verläuft die Reaktion unter denselben Bedingungen normal.

Dieser abnorme Verlauf der Grignardschen Reaktion hängt wahrscheinlich davon ab, daß das in erster Phase gebildete Keton $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_4H_9$ durch Isobutylmagnesiumbromid zu dem sekundären Alkohol reduziert wird¹⁾.

Um die Möglichkeit einer Bildung von tertiären Alkoholen mit Hilfe des Natriums zu beweisen, habe ich die Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Benzoesäureäthylester und Isoamylbromid (in absoluter trockener, ätherischer Lösung) untersucht. Es erwies sich, daß die Reaktion sehr energisch vor sich geht und sich aus den dabei entstehenden Produkten das Carbinol $C_{17}H_{28}O$ isolieren läßt; diesen Alkohol kann man nach seiner Zusammensetzung, den physikalischen Konstanten und chemischen Eigenschaften (Bildung von ungesättigtem Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{26}$ bei der Wasserabspaltung) mit dem nach Grignardscher Methode dargestellten Phenyl-diisoamylcarbinol unzweifelhaft identifizieren. Es erwies sich also, daß bei der Einwirkung von Natrium die Halogenalkyle mit Säureestern und Säurechloriden in derselben Weise wie die komplexen magnesiumorganischen Verbindungen reagieren.

Nach Nef²⁾ bildet sich intermediär Natriumphenyl bei allen Reaktionen, an denen Brombenzol und Natrium teilnehmen, z. B. bei der Benzoesäuresynthese nach Kekulé, bei der Kohlenwasserstoffsynthese nach Fittig, bei der Bildung von Triphenylcarbinol aus Benzophenon nach Frey³⁾ bzw. aus Benzoesäureester nach Acree⁴⁾:



Das intermediär entstehende Natriumphenyl soll dann weiter mit den entsprechenden Carbonylverbindungen analog den komplexen magnesiumorganischen Verbindungen reagieren. Aus meinen Versuchen folgt nun, daß man diese Auffassung von Nef und Acree auch auf die Kondensationen von Halogenalkylen (bei der Einwirkung

¹⁾ Ich beabsichtige, diesen interessanten Fall näher zu untersuchen und Phenyl-diisobutylcarbinol durch Einwirkung von Isobutylmagnesiumbromid auf Phenylisobutylketon oder von Phenylmagnesiumbromid auf Diisobutylketon darzustellen.

²⁾ Ann. d. Chem. **308**, 264 [1899].

³⁾ Diese Berichte **28**, 2515 [1895].

⁴⁾ Chem. Zentralblatt **1903**, II, 195.

von Natrium) ausdehnen kann; in erster Phase bildet sich intermediär Natriumalkyl, welches dann weiter mit den entsprechenden Carbonylverbindungen analog dem Natriumphenyl reagiert.

Krafft und Göttig¹⁾ haben übrigens noch früher als Nef und Acree die analoge Vermutung über den Verlauf der Wurtzschen und Fittigschen Reaktionen ausgesprochen; sie fassen nämlich die bei diesen Synthesen entstehenden blauen Zwischenprodukte als $(RNa)_n$ auf; sie führen aber keine Versuche an, die diese Vermutung unterstützen könnten.

Meine Arbeit hoffe ich nach zwei Richtungen fortzusetzen: einerseits möchte ich die Einwirkung von Natrium und Halogenalkylen auf verschiedene Carbonylverbindungen studieren und andererseits die Natriumalkyle in reinem Zustande zu isolieren versuchen.

Experimenteller Teil.

Die Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Isobutylbromid und Benzoylchlorid.

In einem geräumigen Kolben mit Rückflußkühler, dessen oberes Ende mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen ist, erhitzt man gelinde ein Gemisch von 60 g Isobutylbromid, 60 g Benzoylchlorid, 20 g Natriumdraht und 120 ccm Benzol (absolut trocken); nach kurzer Zeit fängt eine sehr heftige Reaktion an, die man durch Eintauchen des Kolbens in Eiswasser mildern muss. Das Natrium bläht sich auf, bedeckt sich mit braunen Krusten und zerfällt schließlich zu einem braunen Pulver. Nachdem das Sieden, welches etwa eine Stunde lang dauert, aufgehört hat, entfernt man das Eiswasser und erhitzt den Kolben während mehrerer Stunden auf einem Ölbad (Temp. ca. 110°) und läßt schließlich über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Nun gießt man die braune benzolische Lösung vom Niederschlag ab und wäscht ihn noch mehrmals mit Äther aus; die vereinigten benzolischen und ätherischen Lösungen versetzt man allmählich mit Wasser und wäscht im Scheidetrichter mehrmals mit verdünnter Natronlauge aus, trocknet sie mit Natriumsulfat und destilliert den Äther und das Benzol ab. Den Rückstand — ein gelbes Öl — unterwirft man einer fraktionierten Destillation unter gewöhnlichem oder besser unter vermindertem Druck; bei der ersten Destillation erhält man halbfeste Destillate, welche bedeutende Mengen Benzoesäure enthalten; man beseitigt diese durch Schütteln mit Kalilauge und wiederholte fraktionierte Destillation. Es gelingt schließlich, ein konstant siedendes, farbloses Öl zu isolieren: Sdp₂₀. 124—126°, Sdp₁₀. 110—112°.

¹⁾ Diese Berichte **21**, 3180 [1888].

0.2141 g Sbst.: 0.6984 g CO₂, 0.2075 g H₂O. — 0.2259 g Sbst.: 0.7357 g CO₂, 0.2190 g H₂O.

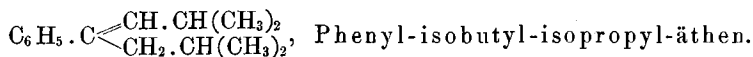
C₁₅H₂₂. Ber. C 89.02, H 10.98.
Gef. » 88.96, 88.82, » 10.85, 10.85.

Molekulargewichtsbestimmung: 1. 0.1330 g Sbst., 13.7 g Benzol, Gefrierpunktserniedrigung: 0.260°. 2. 0.2528 g Sbst., 13.7 g Benzol, Gefrierpunktserniedrigung: 0.492°. Gefundenes Molekulargewicht: I 187, II 188, berechnet für C₁₅H₂₂: 202.

Dichte d₄^{16.5} = 0.8743 oder genauer 0.8731 (korr.).

Brechungsindex n_D = 1.49762 (bei 25°). Mol.-Refr.: gefunden 68.21, berechnet für C₁₅H₂₂ \overline{V} 67.47.

Die ungesättigte Natur dieses Kohlenwasserstoffs äußert sich in seiner Fähigkeit, Brom auch in der Kälte momentan zu addieren, seine Struktur ist wahrscheinlich die folgende:



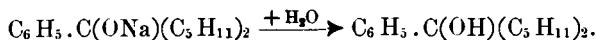
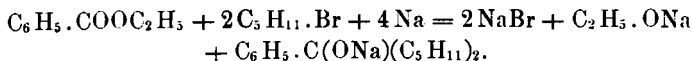
Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Isoamylbromid und Benzoesäure-äthylester.

In einem Kolben (von ca. 1.5 l Inhalt) wurden zu einer Lösung von 100 g Isoamylbromid in 400 ccm absolutem Äther (über Natrium destilliert), 30 g Natriumdraht und 50 g Benzoesäureäthylester (Sdp. 211.5—212°) zugegeben¹⁾; sofort verbindet man den Kolben mit einem Rückflußkühler, dessen oberes Ende mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen ist, und kühlt sorgfältig mit Eis ab. Die Reaktion beginnt nach wenigen Minuten von selbst, die Mischung färbt sich dabei braun und gerät in lebhaftes Sieden, welches 1½—2 Stunden dauert. Nachdem das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur über Nacht gestanden hat, gießt man die braune Flüssigkeit vom Niederschlag ab und schlämmt denselben mehrmals mit Äther auf; auf dem Boden bleibt dabei nur wenig überschüssiges Natrium liegen. Diese ätherische Aufschlämmung versetzt man vorsichtig mit Wasser, trennt die ätherische Schicht ab und schüttelt sie mit verdünnter Natronlauge, Wasser und verdünnter Schwefelsäure. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand — ein gelbes, fluorescierendes Öl — einer fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen.

Es gelingt schließlich nach mehreren Destillationen, eine konstant siedende Flüssigkeit zu isolieren. Sdp₂₄. 179—181°, Sdp₁₄. 163—165°. Die Analyse und ein Vergleich der physikalischen Konstanten mit denen des nach der Grignardschen Methode dargestellten Carbinols

¹⁾ Auf 2 Mol. Isoamylbromid 1 Mol. Benzoesäureäthylester und 4 Atome Natrium.

(s. u.) zeigen, daß hier Phenyl-diisoamyl-carbinol vorliegt, das sich nach folgender Gleichung gebildet hatte:



0.2202 g Sbst.: 0.6679 g CO_2 , 0.2210 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}$. Ber. C 82.18, H 11.37.

Gef. » 82.72, » 11.23.

Allerdings ist diese Reaktion von mehreren anderen begleitet, denn es bilden sich dabei außer dem isolierten Carbinol noch beträchtliche Mengen von höher und niedriger siedenden Produkten. Die Ausbeute an reinem Carbinol ist ziemlich klein: sie beträgt nämlich nur etwa 5—8% der Theorie. Bemerkenswert ist der Umstand, daß mit Benzoesäureäthylester die Reaktion viel energischer und mit besseren Ausbeuten als mit dem entsprechenden Methylester vor sich geht.

Für eine Kontrolle wurde dasselbe Carbinol auch nach der Grignardschen Methode durch Einwirkung von Isoamylmagnesiumbromid auf Benzoesäuremethylester dargestellt. Die Reaktion verläuft normal, und man erhält schließlich denselben tertiären Alkohol mit einer Ausbeute von ca. 30—35% der Theorie.

0.2075 g Sbst.: 0.6294 g CO_2 , 0.2080 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}$. Ber. C 82.18, H 11.37.

Gef. » 82.73, » 11.21.

Molekulargewichtsbestimmung: 1. 0.1610 g Sbst., 13.7 g Benzol, Gefrierpunktserniedrigung: 0.248°; 2. 0.1373 g Sbst., 13.6 g Benzol, Gefrierpunktserniedrigung: 0.214°. Gefundenes Molekulargewicht I. 237, II. 236, berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}$: 248.

Ein Vergleich der physikalischen Konstanten der nach beiden Methoden dargestellten Carbinole:

	Nach Grignard- scher Methode dar- gestelltes Carbinol	Mit Hilfe des Natriums darge- stelltes Carbinol
Sdp. unter 14 mm	163—165° (i. D.)	163—165° (i. D.)
d_4^{20} (korr.)	0.9365	0.9349
d_4^{17} (korr.)	0.9213	0.9210
n_D^{20}	1.49373 (bei 24.5°)	1.49288 (bei 27°)
Molekularrefraktion gef.	78.89	78.92
Molekularrefraktion ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{27}(\text{OH})$ ³	78.58	78.58

Phenyldiisomylcarbinol stellt eine farblose, sehr dicke und wenig bewegliche Flüssigkeit von schwachem Geruch dar; es ist unlöslich in Wasser. Bei der Vakuumdestillation zersetzt es sich teilweise, wahrscheinlich unter Wasserabspaltung und Bildung von ungesättigtem Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{26}$, was durch Vermehrung des Kohlenstoffgehaltes und Verminderung der Dichte gekennzeichnet wird (auch mehrmals wiederholter Destillation).

0.2139 g Subst.: 0.6525 g CO_2 , 0.2169 g H_2O .

$C_{17}H_{28}O$. Ber. C 82.18, H 11.37.

$C_{17}H_{26}$. » » 88.62, » 11.38.

Gef. » 83.20, » 11.34.

$d_4^{20} = 0.9301$ (korr.); $d_4^{17} = 0.9171$ (korr.).

Phenyl-isoamyl-isobutyl-äthen, $C_6H_5 \cdot C : CH \cdot C_4H_9$ (i)
 C_3H_{11} (i)

Dieser ungesättigte Kohlenwasserstoff bildet sich leicht durch Erwärmen von Phenyldiisomylcarbinol mit Essigsäureanhydrid. Er stellt eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von sehr schwachem Geruch dar und verbindet sich momentan mit Brom.

Sdp_{18} . 153—155°, $d_4^{20} = 0.8859$ (korr.), $d_4^{16} = 0.8666$ (korr.), $n_D = 1.49913$ bei 26.5°. Mol.-Refr. gef. 77.98, ber. für $C_{17}H_{26}$ $\frac{1}{4}$ 76.67.

0.2050 g Subst.: 0.6679 g CO_2 , 0.2065 g H_2O . — 0.2153 g Subst.: 0.6983 g CO_2 , 0.2163 g H_2O . — 0.2115 g Subst.: 0.6858 g CO_2 , 0.2117 g H_2O .

$C_{17}H_{26}$. Ber. C 88.62, H 11.38.

Gef. » 88.85, 88.46, 88.44, » 11.27, 11.24, 11.20.

Die beiden ersten Analysen beziehen sich auf den Kohlenwasserstoff, welcher aus dem nach Grignardscher Methode dargestellten Carbinol erhalten wurde, die dritte auf den Kohlenwasserstoff aus dem mit Hilfe des Natriums dargestellten Carbinol.

Anhang: Einwirkung von Isobutylmagnesiumbromid auf Benzoesäure-methylester.

Bei der Einwirkung von Isobutylmagnesiumbromid auf Benzoesäuremethylester sollte man die Bildung von tertiärem Phenyldiisobutylcarbinol erwarten. Es erwies sich aber, daß dabei als Hauptprodukt das sekundäre Phenyl-isobutyl-carbinol und zwar mit einer Ausbeute von ca. 35 % der Theorie, entsteht. Durch fraktionierte Vakuumdestillation des Reaktionsproduktes erhält man dieses Carbinol als eine farblose, konstant siedende Flüssigkeit.

Sdp_{14} . 121.5—122.5°; $d_4^{19} = 0.9551$ oder genauer 0.9537 (korr.); $d_4^{20} = 0.9678$ oder genauer 0.9667 (korr.); $n_D = 1.50327$ (bei 24°). Mol.-Ref. gef. 51.06, ber. für $C_{11}H_{15}(OH)$ $\frac{1}{3}$ 50.97.

0.2170 g Sbst.: 0.6432 g CO₂, 0.1913 g H₂O. — 0.2049 g Sbst.: 0.6088 g CO₂, 0.1818 g H₂O. — 0.2038 g Sbst.: 0.6047 g CO₂, 0.1800 g H₂O.

C₁₁H₁₆O. Ber. C 80.42, H 9.74.
Gef. » 80.84, 81.03, 80.88, » 9.86, 9.95, 9.87.

Dasselbe Carbinol wurde schon von Klages¹⁾ durch Reduktion von Isovalerylbenzol und von Grignard²⁾ durch Einwirkung von Isobutylmagnesiumbromid auf Benzaldehyd dargestellt; nach Klages liegt sein Siedepunkt unter 21 mm Druck bei 126° und $d_4^{17} = 0.9567$; nach Grignard siedet das Carbinol unter 9 mm Druck bei 122°. Die Angaben beider Verfasser bezüglich des Siedepunktes gehen also ziemlich weit auseinander, die Differenz beträgt ca. 15–20° (wenn man auf gleichen Druck reduziert). Die von mir gefundenen Konstanten (Sdp. und Dichte) fallen mit denen von Klages ziemlich nahe zusammen — ein indirekter Beweis für die Richtigkeit der oben ausgesprochenen Vermutung über die Bildung des sekundären Carbinols durch Reduktion des intermediär sich bildenden Isovalerylbenzols.

Dasselbe Carbinol habe ich auch bei der Einwirkung von Isobutylmagnesiumbromid auf Benzoylchlorid erhalten.

0.2164 g Sbst.: 0.6382 g CO₂, 0.1863 g H₂O.
C₁₁H₁₆O. Ber. C 80.42, H 9.74.
Gef. » 80.43, » 9.63.

436. Otto Hauser: Über ein neues Yttria-Niob-Mineral.

(Eingegangen am 11. April 1907.)

Vor einiger Zeit erhielt ich ein nordisches Mineral, das als Euxenit-ähnlicher Orangit bezeichnet war, zur Analyse. Jedoch schon die oberflächliche, mineralogische Untersuchung ergab, daß es sich weder um Thorit noch um Euxenit handeln konnte, und die chemische Analyse bestätigte dies vollkommen. Das Mineral ist ein Niobat des Yttriums und kommt seiner Zusammensetzung nach am nächsten dem Fergusonit, unterscheidet sich jedoch, abgesehen von seinen mineralogischen Eigenschaften, von diesem durch den völligen Mangel an Uran und den Gehalt an Titansäure, sowie den abnorm hohen Glühverlust. Die Zusammensetzung des fraglichen Materials ergibt sich aus

¹⁾ Diese Berichte **37**, 2316 [1904].

²⁾ Compt. rend. **130**, 1323