

**Sl. W. Jaworsky: Über den Ersatz des Zinks durch
Magnesium bei der Synthese ungesättigter Alkohole.**

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 8. Januar 1909.)

Die Anwendung von Magnesium in den Synthesen nach Saytzew ergab nicht so gute Ergebnisse, wie bei der Synthese von Grenzalkoholen, weil die Einwirkung von Magnesium auf das Allylhaloid anommal im Vergleich zu der Einwirkung dieses Metalles auf gesättigte Alkylhaloide verläuft. Grignard¹⁾, welcher diese Reaktion zuerst untersucht hat, und später Houben²⁾ haben gefunden, daß auf ein Molekül Allylhaloid nur ein halbes Atom Magnesium reagiert und eine Verbindung von der Formel C_3H_5MgHlg , C_3H_5Hlg resultiert, welcher die gewöhnliche Reaktionsfähigkeit der magnesiumorganischen Verbindungen fehlt, und welche zu weiteren Synthesen ungeeignet ist.

»Bei dem Ersatz des Zinks durch Magnesium in der Synthese von Saytzew«, sagt Grignard, »sind keine praktischen Resultate zu erzielen.«

Ein Versuch der Anwendung des Magnesiums in der Saytzew-schen Synthese ohne vorherige Darstellung der individuellen, magnesiumorganischen Verbindung, sondern durch unmittelbare Einwirkung eines Gemisches von Allylhaloid und Carbonylverbindung auf Magnesium schlug fehl. Arbusoff³⁾ fand, daß die Reaktion zwischen Allyljodid, Acetophenon und Magnesium sehr heftig verläuft, aber von einer vollständigen Zerstörung der resultierenden Stoffe begleitet ist; es entstehen nur Kohle und Jod⁴⁾.

In Hinsicht auf die Ergebnisse der genannten Forscher schien es mir von Interesse, die Bedingungen mitzuteilen, unter welchen ich die Alkohole der Allylreihe nach der Saytzevschen Methode, aber unter Ersatz des Zinks durch das Magnesium erhalten habe⁵⁾.

Die Reaktion wird in einer Phase, ohne vorherige Bereitung der metallorganischen Verbindung in absolut-ätherischer Lösung durchge-

¹⁾ Sur les combinaisons organomagnesiennes etc. Thèses, Lyon, p. 23.

²⁾ Diese Berichte 36, 2897 [1903].

³⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 33, 48.

⁴⁾ Der von Zeltner aufgestellten Stabilitätsregel der metallorganischen Verbindungen (Journ. f. prakt. Chem. [2] 77, 393) zufolge muß das bei dieser Reaktion zu erwartende Magnesium-Haloidallyl viel reaktionsfähiger als die entsprechende Zinkverbindung sein; der anomale Verlauf der Reaktion liegt also nur an den ungünstigen Reaktionsbedingungen.

⁵⁾ Bei der Einwirkung von Magnesium auf Allyljodid und Kohlensäure gelang es Houben, Vinylsäure zu erhalten.

führt; ein Gemisch von Allylhaloid und Carbonylverbindung in molekularen Verhältnissen wird zum Magnesium hinzugegeben. Am besten nimmt man Magnesiumband, das mittels einer Auflösung von Jod- oder Bromallyl in Äther angeätzt wurde. Zu diesem Magnesium werden 10--20 ccm absoluten Äthers gegeben und die Mischung von Allylhaloid und Carbonylverbindung zugetropft; schon die ersten Tropfen rufen eine Reaktion hervor. Die Geschwindigkeit der weiteren Zugabe des Gemisches hängt von der Intensivität der Wirkung ab; bei gelindem Reaktionsverlauf gibt man einen Tropfen nach dem anderen hinzu, bei energischem läßt man nur sehr langsam nachtropfen, oder man verdünnt den Kolbeninhalt mit Äther, was sofort den Reaktionsverlauf aufhält; bei besonders heftigem Reaktionsverlauf gießt man nicht das Gemisch selbst, sondern seine Auflösung in Äther hinzu; auch kühle man dann mit Wasser. Zum Ende der Reaktion beträgt das Volumen des angewandten Äthers das Doppelte desjenigen des Reaktionsgemisches. Beim Ausfallen eines Niederschlages ist es vorteilhaft, das Magnesium portionsweise hinzuzugeben und den Kolbeninhalt gehörig durchzuschütteln. Unter diesen Bedingungen verläuft die Reaktion ziemlich rasch (je 1.5 g Magnesium brauchen $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden Zeit). Es bleiben ca. 2 % unangegriffenen Magnesiums zurück; Grignard hat die Hälfte des angewandten Magnesiums zurückbekommen. Bei energischem Reaktionsverlauf bilden sich größere Mengen von Diallyl, und dementsprechend verringert sich die Menge des in Reaktion getretenen Magnesiums.

Es ist unbedingt notwendig, sofort nach dem Anätzen des Magnesiums das Reaktionsgemisch hinzuzugeben und den Gang der Reaktion nicht zu unterbrechen.

Die weitere Verarbeitung der magnesiumorganischen Verbindung geschieht derart, daß man den Kolbeninhalt in wäßrigen Äther hineingießt und Wasser und Säure hinzufügt. Man wäscht mit Wasser, trocknet sorgfältig über Pottasche und geschmolzenem Baryt oder Bariumoxyd und fraktioniert die so erhaltenen Alkohole.

Auf diese Weise werden folgende Alkohole dargestellt.

Allyl-dimethyl-carbinol¹⁾) wird durch Einwirkung von Magnesium auf ein Gemisch von Chlor-, Brom- oder Jodallyl mit Aceton erhalten. Beim Bromallyl fällt die resultierende Verbindung als schwere Schicht aus, beim Chlorallyl entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag, welcher die Reaktion fast gar nicht stört. Ausbeute an Rohprodukt 72 %; Ausbeute an der Fraktion 115—125° ca. 52 % der theoretischen; bei Saytzew beträgt die entsprechende Fraktion

¹⁾ A. Saytzew, Ann. d. Chem. **185**, 57.

25 % der Theorie; Ausbeute an der Fraktion 118.5—119.5° ca. 39 % der Theorie. Die Analyse dieser Fraktion ergab:

0.2184 g Sbst.: 0.5775 g CO₂, 0.2390 g H₂O.

C₆H₁₂O. Ber. C 72.12, H 12.13.

Gef. » 72.00, » 12.00.

Allyl-methyl-phenyl-carbinol¹⁾ wird durch Einwirkung von Magnesium auf ein Gemisch von Allyljodid oder -bromid resp. -chlorid und Acetophenon erhalten. Die Reaktion verläuft energisch. Ausbeute an Rohprodukt ca. 90 %; Ausbeute an Produkt vom Sdp. 103—108° (24 mm) ca. 68 %. Arbusoff erhielt dieselbe Fraktion (215—223° bei gewöhnlichem Druck) in einer Ausbeute von 34.5 %. Ausbeute an ganz reinem Carbinol, Sdp. 104—105° bei 24 mm, ca. 60 %. Bei gewöhnlichem Druck siedet das Carbinol bei 218—220° unter teilweiser Zersetzung.

0.2005 g Sbst.: 0.5996 g CO₂, 0.1588 g H₂O. — 0.2104 g Sbst.: 0.6272 g CO₂, 0.1670 g H₂O.

C₁₁H₁₄O. Ber. C 81.48, H 8.64.

Gef. » 81.55, 81.34, » 8.77, 8.79.

Allyl-diphenyl-carbinol aus Benzophenon, Allylbromid und Magnesium dargestellt. Ausbeute an Produkt vom Sdp. 180—186° bei 32 mm ca. 60%; der reine Alkohol siedet bei 32 mm bei 182—183°.

0.1801 g Sbst.: 0.5652 g CO₂, 0.1170 g H₂O!

C₁₆H₁₆O. Ber. C 85.71, H 7.14.

Gef. » 85.56, » 7.22.

Allyl-methyl-propyl-carbinol²⁾ aus Methyl-propyl-keton, Bromallyl und Magnesium. Die Reaktion verläuft sehr energisch; beständiges Kühlen ist erforderlich. Ausbeute an Rohprodukt 88 %, Menge der Fraktion 158—165° = 47 %. Der Alkohol siedet bei 159—160° und ist mit Haloid verunreinigt, von welchem er nicht zu befreien ist.

Allyl-3-menthanol-3 aus Magnesium, Bromallyl und Menthol. Sdp₂₂. ca. 130°.

0.1793 g Sbst.: 0.5214 g CO₂, 0.2006 g H₂O.

C₁₃H₂₄O. Ber. C 79.59, H 12.20.

Gef. » 79.31, » 12.43.

Allyl-2-borneol³⁾ aus Magnesium, Allylbromid und Campher Sdp₂₀. 130°.

0.2141 g Sbst.: 0.6302 g CO₂, 0.2252 g H₂O. — 0.2094 g Sbst.: 0.6185 g CO₂, 0.2158 g H₂O.

¹⁾ Arbusoff, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **33**, 48.

²⁾ Semlianitzin, Journ. f. prakt. Chem. [2] **23**, 263.

³⁾ Gordon, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **33**.

$C_{13}H_{22}O$. Ber. C 80.41, H 11.34.
Gef. » 80.29, 80.56, » 11.67, 11.41.

Δ-4(8)-Allyl-(3)-*p*-menthenol-(8) aus Pulegon, Allylbromid und Magnesium Sdp₂₇. ca. 135°,

0.2488 g Sbst.: 0.7302 g CO₂, 0.2527 g H₂O.

$C_{13}H_{22}O$. Ber. C 80.41, H 11.34.
Gef. » 80.15, » 11.29.

Die Magnesiumverbindungen dieser Terpenalkohole sind in Äther löslich; die Alkohole stellen farblose Flüssigkeiten dar; Ausbeute ca. 90 % der Theorie.

Von sekundären Alkoholen der Allylreihe habe ich nur das Allyl-hexyl-carbinol¹⁾ aus Magnesium, Allylbromid und Önanthol dargestellt. Die Reaktion verläuft energisch, doch ist Kühlung nicht erforderlich. Ausbeute an Alkohol, Sdp. 207—215°, ca. 48 %. Der reine Alkohol siedet bei 210—212°.

Es wurden ferner Versuche mit folgenden Carbonylverbindungen angestellt: Piperonal ergab ein Produkt vom Sdp₂₇. 169° als gelbliches, schwer bewegliches Öl; Furfurol: Öl, Sdp₁₆₀. 266—272°; Mesityloxyd: leicht bewegliche Flüssigkeit, Sdp₁₆₀. 168—170° unter teilweiser Zersetzung; Benzyliden-aceton: gelbliches Öl, Sdp₁₆₀. 165° unter Zersetzung; Benzil: dickes, gelbes Öl, auch bei 22 mm Druck nicht destillierbar.

Die Untersuchung wird fortgesetzt, wobei die Einwirkung von Magnesium auf Haloide, die in der Sphäre einer Doppelbindung sich befinden, untersucht werden soll.

Vorliegende Arbeit ist im Organischen Laboratorium der Universität des Heiligen Wladimir in Kiew ausgeführt worden. Hrn. Prof. Dr. S. Reformatsky möchte ich auch hier meinen aufrichtigen Dank für das Interesse an meiner Arbeit und die Ratschläge, welche er mir bei ihrer Durchführung erteilte, aussprechen.

¹⁾ E. Wagner und Demidoff.