

Mitteilungen.

321. G. Stadnikoff: Zur Frage der Oxonium-Verbindungen.

(Eingangen am 12. Juni 1913.)

Auf Grund meiner Untersuchungen¹⁾ über die Zerlegung von hochmolekularen Ätheraten des Propyl-magnesiumjodids durch Wasser habe ich angenommen, 1. daß die Ätherate, nicht aber die Alkyl-magnesiumhalogenide mit Wasser reagieren, 2. daß ihnen die Grignardsche, nicht aber die Baeyersche Strukturformel zukomme, und 3. daß bei der Einwirkung von Wasser auf Ätherate eine Oxoniumverbindung $\text{R}'\text{--O}=\text{R}''\text{--H}$ entsteht, welche durch ihre außerordentlich große Unbeständigkeit in verschiedenen Richtungen zerfallen und deshalb zur Entstehung von verschiedenen Produkten führen kann.

Obwohl diese hochmolekularen Ätherate durch Einwirkung von Äther auf individuelles Propyl-magnesiumjodid bei 0° dargestellt und sogleich mit Wasser zerlegt wurden, kann man einwenden, daß Tetraphenyl-äthan und 1.1-Diphenyl-butan durch Umsetzung von Benzhydryl-butyläther mit Propyl-magnesiumjodid vor der Zerlegung mit Wasser entstehen könnten.

Ist dieser Einwand zutreffend, so kann man erwarten, daß die Umsetzung von Benzhydryl-butyläther mit einem Alkyl-magnesiumhalogenid bei einer höheren Temperatur und während eines längeren Zeitraumes bis zu Ende gehen würde, da schon bei 0° während 15 Minuten 43% Benzhydryl-butyläther durch Reaktion mit dem Propyl-magnesiumjodid verbraucht wurden.

Meine früheren Versuche²⁾ haben gezeigt, daß die hochmolekularen Ätherate bei der Lösung in Äthyläther unzersetzt bleiben; demzufolge habe ich solche Ätherate durch Einwirkung von hochmolekularen Äthern auf eine Grignardsche Lösung dargestellt.

Benzhydryl-butyläther und Propyl-magnesiumjodid.

Das Propyl-magnesiumjodid wurde aus 2.4 g Magnesium und 18 g Propyljodid in 50 ccm Äthyläther unter gewöhnlichen Bedingungen dargestellt. Zu dieser mit Eiswasser gekühlten Lösung wurden 24 g Benzhydryl-butyläther, in 20 ccm absolutem Äthyläther gelöst, tropfenweise hinzugefügt. Dabei entwickelte sich kein Gas; in dem Reaktionskolben entstand aber ein krystallinischer Niederschlag. Ein besonderer

¹⁾ *K.* 43, 1244; 44, 1219.

²⁾ *K.* 44, 1247.

Versuch zeigte, daß dieser Niederschlag eine magnesium-organische Verbindung vorstellt, da er mit Wasser sehr heftig unter Gasentwicklung reagiert.

Der Reaktionskolben wurde darauf auf dem Wasserbade bis zum Sieden unter Rückfluß zwei Stunden erwärmt; dabei wurden 856 ccm (18° und 760 mm) Gas gesammelt.

Dieses Gas gab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gas	99.2 ccm	Aus diesen Zahlen wurde berechnet:
nach	KOH	99.2 »	
	Br ₂ u. KOH	86.0 »	C ₃ H ₆ 13.3 %
	Pyrogal.	74.2 »	
Explosion	Gas	23.8 »	O ₂ 11.8 »
	Sauerstoff	72.6 »	
nach Explosion	Gas	96.4 »	N ₂ 74.9 »
	KOH	96.4 »	

Also sind beim Kochen des Reaktionsgemisches 110 ccm (0° und 760 mm) Propylen entstanden.

Der Reaktionskolben wurde tags darauf mit Eiswasser abgekühlt und das Reaktionsprodukt mit Wasser zerlegt; dabei wurden 855 ccm (18° und 763 mm) Gas gesammelt.

Dieses Gas gab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gas	100.0 ccm	Aus diesen Zahlen wurde berechnet:
nach	KOH	100.0 »	
	Br ₂ u. KOH	97.2 »	C ₃ H ₆ 2.8 %
	Pyrogal.	97.2 »	
Explosion	Gas	12.2 »	H ₂ 10.5 »
	Sauerstoff	74.4 »	
nach Explosion	Gas	62.6 »	C ₃ H ₈ 58.4 »
	KOH	40.6 »	
	Pyrogal.	22.0 »	N ₂ 28.2 »
	Cu ₂ O	22.0 »	

Es sind also bei der Zerlegung des Reaktionsproduktes mit Wasser entstanden:

82.9 ccm Wasserstoff	0° und 760 mm
22.2 » Propylen	» » » »
461.0 » Propan	» » » »

Die nach der Zerlegung erhaltene ätherische Lösung schied am anderen Tage ein krystallinisches Produkt aus, welches abfiltriert und mit Äther gewaschen wurde; Ausbeute 4 g. Die ätherische Lösung wurde mit Kalilauge und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat entwässert.

Das nach dem Abdampfen des Äthers erhaltene Produkt gab nach zweimaliger Destillation unter 20 mm Druck folgende Fraktionen:

1. 178—179° (1 g), 2. 179—181° (4 g), 3. 181—183° (7 g) und einen krystallinischen Rückstand (1.6 g).

Fraktion 179—181° (20 mm) stellte ein Gemisch von Benzhydrylbutyläther und einem hochsiedenden Kohlenwasserstoff vor:

0.1296 g Sbst.: 0.4112 g CO₂, 0.0995 g H₂O.

C₁₇H₂₀O. Ber. C 84.93, H 8.41.

Gef. » 86.54, » 8.59.

Fraktion 181—183° (20 mm) stellte den Benzhydryl-butyläther vor:

0.1479 g Sbst.: 0.4598 g CO₂, 0.1130 g H₂O.

C₁₇H₂₀O. Ber. C 84.93, H 8.41.

Gef. » 84.80, » 8.55.

Das krystallinische Produkt wurde durch Krystallisation aus Eisessig gereinigt; feine Nadelchen vom Schmp. 208—209°; es war also Tetraphenyl-äthan.

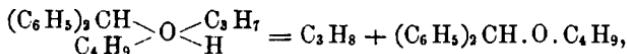
0.1538 g Sbst.: 0.5259 g CO₂, 0.0943 g H₂O.

C₂₆H₂₂. Ber. C 93.35, H 6.65.

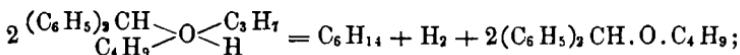
Gef. » 93.27, » 6.86.

Bei diesem Versuche wurden also folgende Resultate erhalten:

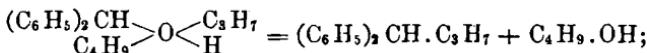
1. 5% Ätherat zersetzen sich beim Kochen unter Bildung von Propylen; 2. 46% Ätherat gaben bei der Zerlegung mit Wasser den Benzhydryl-butyläther; dabei zersetzen sich 22% Ätherat unter Bildung von Propan nach der Gleichung:



und 24% Ätherat — unter Bildung von Hexan und Wasserstoff nach der Gleichung:



3. 33% Ätherat zersetzen sich unter Bildung von Tetraphenyl-äthan; 4. ca. 16% Ätherat zersetzen sich unter Bildung von 1.1-Diphenyl-butan nach der Gleichung:



dieser Kohlenwasserstoff konnte sich in der Fraktion 178—179° (20 mm) und als Beimischung in der Fraktion 179—181° (siehe Analyse) befinden. Es ist interessant, diese Resultate mit denen desjenigen Versuches zu vergleichen, welcher mit demselben Äther und individuellem Propylmagnesiumjodid in Benzol bei 0° ausgeführt war¹); jetzt erhielt ich 46% des Benzhydryl-butyläthers, damals aber nur 21% unverändert zurück. Bei diesem Versuche entstand hauptsächlich

¹⁾ K. 44, 1224.

Tetraphenyl-äthan und nur in geringer Menge 1.1-Diphenylbutan, während ich damals weniger Tetraphenyl-äthan, aber eine ziemlich große Menge 1.1-Diphenylbutan erhielt. Diese Tatsache kann meine Annahme stützen, daß sich die Oxoniumverbindung bei der Zersetzung mit Wasser in besagten Richtungen zersetzt.

Benzhydryl-butyläther und Äthyl-magnesiumjodid.

Diese Reaktion wurde unter denselben Bedingungen durchgeführt; ich führe deshalb nur die betreffenden Zahlen an.

1.2 g Magnesium, 9 g Propyljodid, 40 ccm Äthyläther und 12 g Benzhydryl butyläther in 10 ccm Äthyläther gelöst.

Bei der Einwirkung von Benzhydryl-butyläther entwickelte sich kein Gas.

Beim Kochen (2 Stunden) wurden 480 ccm (16° und 755 mm) Gas gesammelt.

	Gas	100.0 ccm	
nach	KOH.	100.0 »	
	Br ₂ u. KOH	93.8 »	Aus diesen Zahlen wurde berechnet:
	Pyrogal.	78.8 »	C ₂ H ₄ 6.2 %
Explosion	Gas	9.5 »	O ₂ 15.0 »
	Sauerstoff	64.2 »	N ₂ 78.8 »
nach Explosion	Gas	73.7 »	
	KOH.	73.7 »	

Beim Kochen entstanden 28 ccm (0° und 760 mm) Äthylen.

Bei der Zersetzung mit Wasser wurden 507 ccm (18° und 755 mm) Gas gesammelt.

	Gas	100.0 ccm	
nach	KOH.	100.0 »	
	Br ₂ u. KOH	92.4 »	Aus diesen Zahlen wurde berechnet:
	Pyrogal.	89.5 »	C ₂ H ₄ 7.6 %
Explosion	Gas	10.4 »	H ₂ 3.9 •
	Sauerstoff	68.6 »	C ₂ H ₆ 37.4 »
nach Explosion	Gas	67.4 »	O ₂ 2.9 »
	KOH.	58.7 »	N ₂ 48.1 »
	Pyrogal.	16.0 »	
	Cu ₂ O.	16.0 »	

Es sind also bei der Zersetzung mit Wasser entstanden:

18.0 ccm Wasserstoff	{	0° und 760 mm.
35.2 » Äthylen		
173.2 » Äthan		

Aus der ätherischen Lösung wurden bei 16 mm erhalten: 1. bis 90° (0.5 g), 2. 165—173° (2.5 g), 3. 173—176° (4 g) und 1.9 g Tetraphenyl-äthan.

Die erste Fraktion hatte einen butanol-ähnlichen Geruch und gab mit Eisessig ein Acetat von charakteristischem Geruch.

Die Fraktion 165—173° stellte ein Gemisch von Benzhydryl-butyl-äther mit einem hochsiedenden Kohlenwasserstoff vor.

0.1473 g Sbst.: 0.4736 g CO₂, 0.1115 g H₂O.
 $C_{17}H_{20}O$. Ber. C 84.93, H 8.41.
 Gef. • 87.70, • 8.47.

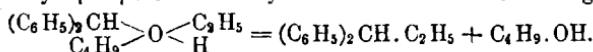
Die Fraktion 173—176° stellte gleichfalls ein Gemisch von Benzhydryl-butyläther mit einem hochsiedenden Kohlenwasserstoff vor.

0.1435 g Sbst.: 0.4511 g CO₂, 0.1106 g H₂O.
 Gef. C 85.75, H 8.62.

Das Tetraphenyl-äthan wurde durch Krystallisation aus Eisessig gereinigt, Schmp. 207—208°; Mischprobe 207—208°.

Bei diesem Versuch wurden also folgende Resultate erhalten:

1. 2.5% Ätherat zersetzen sich beim Kochen unter Bildung von Äthylen;
2. 50% Ätherat geben bei der Zerlegung mit Wasser den Benzhydryl-butyläther; dabei zersetzen sich 18.5% der Oxonium-Verbindung unter Bildung von Äthan und Äthylen;
3. 23% der Oxonium-Verbindung geben bei der Zersetzung Tetraphenyl-äthan;
4. ca. 24% der Oxonium-Verbindung zersetzen sich unter Bildung von 1.1-Diphenyl-propan und Butylalkohol nach der Gleichung:



Benzhydryl-butyläther und Methyl-magnesiumjodid.

1.2 g Magnesium, 8 g Methyljodid, 40 ccm Äthyläther und 12 g Benzhydryl-butyl-äther in 10 ccm Äther gelöst.

Das beim Kochen (2 Stunden) gesammelte Gas gab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gas	100.0 ccm	Aus diesen Zahlen wurde berechnet:
nach	KOH	100.0 »	
Explosion	Br ₂ u. KOH	100.0 »	O ₂ 14.4 %
	Pyrogal.	85.6 »	N ₂ 85.6 »
nach Explosion	Gas	13.0 »	C _n H _{2n} 0.0 »
	Sauerstoff	66.4 »	
nach Explosion	Gas	79.4 »	
	KOH.	79.4 »	

Bei der Zerlegung mit Wasser wurden 688 ccm (16° und 757 mm) Gas gesammelt.

	Gas	100.0 ccm	Aus diesen Zahlen wurde berechnet:
nach	KOH.	100.0 »	
Explosion	Br ₂ u. KOH	100.0 »	O ₂ 2.6 %
	Pyrogal.	97.4 »	CH ₄ 69.0 »
nach Explosion	Gas	12.4 »	N ₂ 28.4 »
	Sauerstoff	74.7 »	H ₂ 0.0 »
nach Explosion	Gas	69.2 »	C _n H _{2n} 0.0 »
	KOH.	60.4 »	

Bei der Zerlegung mit Wasser entstanden also 439 ccm (0° und 760 mm) Methan.

Aus der ätherischen Lösung wurden bei 17 mm erhalten: 1. 172–177° (3.4 g), 2. 177–178° (1.9 g) und 3. 3.5 g Tetraphenyl-äthan.

Die Fraktion 172–177° stellte fast reinen Benzhydryl-butyl-äther vor.

0.1407 g Sbst.: 0.4414 g CO₂, 0.1069 g H₂O.

C₁₇H₂₀O. Ber. C 84.93, H 8.41.

Gef. > 85.58, > 8.50.

Die Fraktion 177–178° stellte Benzhydryl-butyläther vor.

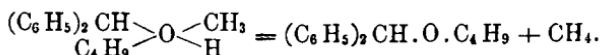
0.1421 g Sbst.: 0.4424 g CO₂, 0.1118 g H₂O.

C₁₇H₂₀O. Ber. C 84.93, H 8.41.

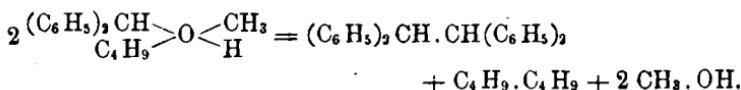
Gef. > 84.93, > 8.80.

Bei diesem Versuche wurden folgende Resultate erhalten:

1. 42 % Ätherat gaben bei der Zerlegung mit Wasser den Benzhydryl-butyläther; dabei zersetzen sich 39 % der Oxonium-Verbindung unter Bildung von Methan nach der Gleichung:



2. 42 % der Oxonium-Verbindung zersetzen sich unter Bildung von Tetraphenyl-äthan; diese Zersetzung kann man durch folgende Gleichung ausdrücken:



Zwei andere aufstellbare Gleichungen müssen als unzutreffend betrachtet werden, da bei ihnen 251 ccm (0° und 760 mm) Wasserstoff resp. 251 ccm Äthan zu erwarten wären; diese beiden Gase entstanden aber bei der Zerlegung mit Wasser gar nicht, wie man aus den Resultaten der Explosion (Kontraktion — 17.9 ccm und CO₂ — 8.8 ccm) schließen kann. Auf Grund dieser Tatsachen habe ich die angegebene Gleichung als die wahrscheinlichste angenommen.

Benzhydryl-isoamyläther und Propyl-magnesiumjodid.

Erster Versuch. Es wurde aus 2.46 g Magnesium und 18 g Propyljodid in 50 g Benzol das individuelle Propylmagnesiumjodid unter den von W. Tschelinzew gegebenen Bedingungen dargestellt. Zu dieser magnesium-organischen Verbindung wurden 26 g Benzhydryl-isoamyläther unter Abkühlen und Umschütteln hinzugefügt; das erhaltene Reaktionsgemisch wurde 20 Stdn. lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Am anderen Tage wurde das Reaktionsprodukt vorsichtig mit Wasser zersetzt; dabei wurden 392 ccm (15°

und 758 mm) Gas gesammelt. Bei der Verbrennung¹⁾ dieses Gases erhielt ich folgende Resultate:

CO₂ 0.6445 g; H₂O 0.3910 g.

$$\text{C}_3\text{H}_8. \quad \text{Ber. } \frac{\text{CO}_2}{\text{H}_2\text{O}} 1.833. \quad \text{Gef. } \frac{\text{CO}_2}{\text{H}_2\text{O}} 1.648.$$

Es entstanden also bei der Zerlegung mit Wasser Propan und Wasserstoff.

Aus der Benzollösung wurden folgende Produkte erhalten:

1. $177-178^\circ$ 2.4 g
 2. $178-181^\circ$ 8.4 g
 3. $181-182^\circ$ 11.6 g
 4. eine geringe Menge Krystalle vom Schmp. $204-206^\circ$.

Die erste Fraktion stellte ein Gemisch von Benzhydryl-isoamyläther mit einer geringen Menge von Kohlenwasserstoffen, die zweite und dritte aber reinen Benzhydryl-isoamyläther vor.

Fraktion 177—178°: 0.1744 g Sbst.: 0.5480 g CO_2 , 0.1370 g H_2O . — Fraktion 178—181°: 0.1830 g Sbst.: 0.5726 g CO_2 , 0.1468 g H_2O . — Fraktion 181—182°: 0.1636 g Sbst.: 0.5100 g CO_2 , 0.1288 g H_2O .

$C_{18}H_{23}O$. Ber. C 84.97, H 8.74.

Fraktion 177—178°. Gef. » 85.71, » 8.79.

» 178-181°. » » 85.35, » 8.98.

» 181-182°. » » 85.00, » 8.81.

Der zweite Versuch wurde mit dem Grignardschen Propylmagnesiumjodid unter den früher gegebenen Bedingungen durchgeführt.

1.2 g Magnesium, 9 g Propyljodid, 40 ccm Äthyläther und 1.2 g Benzhydryl-isoamyläther in 10 ccm Äthyläther gelöst.

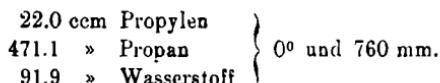
Das beim Kochen des Reaktionsgemisches während zweier Stunden gesammelte Gas gab bei der Analyse folgende Resultate:

Bei der Zerlegung mit Wasser wurden 864 ccm (18° und 752 mm) Gas gesammelt.

¹⁾ Dieser Versuch wurde im Laboratorium der städtischen Universität Schanjawsky angestellt, wo ich nicht die Möglichkeit hatte, eine systematische Gasanalyse durchzuführen.

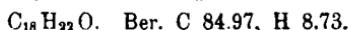
	Gas	100.0 ccm	
nach	KOH	100.0 »	
	Br ₂ u. KOH . .	97.2 »	Aus diesen Zahlen wurde berechnet:
	Pyrogal	95.0 »	C ₃ H ₆ 28 %
Explosion	Gas	12.5 »	O ₂ 2.2 »
	Sauerstoff . . .	74.4 »	H ₂ 11.7 »
nach	Explosion . . .	60.8 »	C ₃ H ₈ 60.0 »
	KOH	37.0 »	N ₂ 23.2 »
	Pyrogal	15.0 »	
	Cu ₂ O	15.0 »	

Es entstanden also bei der Zerlegung mit Wasser:



Aus der ätherischen Lösung wurden bei 12 mm folgende Fraktionen erhalten: 1. 174—176° (1.5 g), 2. 176—177° (7.2 g), 3. 177—178° (1.3 g).

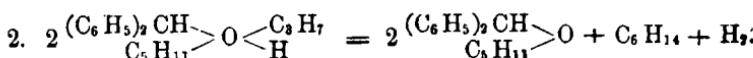
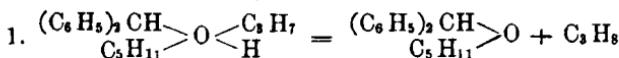
Fraktion 174—176°: 0.1465 g Sbst.: 0.4567 g CO₂, 0.1163 g H₂O. — Fraktion 177—178°: 0.1395 g Sbst.: 0.4346 g CO₂, 0.1117 g H₂O.



Fraktion 174—176°. Gef. » 85.03, » 8.88.
» 177—178°. » » 84.98, » 8.96.

Bei diesem Versuche wurde der Benzhydryl-isoamyläther unzersetzt erhalten, Tetraphenyl-äthan war gar nicht entstanden.

Also verändert sich Benzhydryl-isoamyläther bei der Einwirkung von individuellem und Grignardschem Propylmagnesiumjodid nicht. Bei diesen letzten Versuchen zerfiel die Oxonium-Verbindung hauptsächlich in folgenden zwei Richtungen:



Dem Direktor des Chemischen Zentrallaboratoriums des Finanzministeriums, Herrn Dr. A. Doroschewsky, welcher mir die Möglichkeit gab, in diesem Laboratorium die Arbeit auszuführen, spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus.

Moskau, Mai 1913.