

Beide Fraktionen wurden einzeln in Gegenwart von Pd-Kohle bei 300° dehydriert. Die Fraktion 210–220° entwickelte dabei weniger Wasserstoff, als die höher siedende. Die Brechungsindices beider Fraktionen waren nach der Dehydrierung: $n_D^{18.5} = 1.4797$ und $n_D^{18.5} = 1.4980$. Die bei der Dehydrierung gewonnenen Produkte zeigen beide gesättigten Charakter. Nach der Destillation über Natrium wurde ein Kohlenwasserstoff vom Sdp. 205–207° erhalten; der Rest siedete über 230°. Er krystallisierte beim Erkalten (Schmp. 69–70°) und war mit Diphenyl identisch. Um geringe Beimengungen von Diphenyl aus dem Kohlenwasserstoff vom Sdp. 205–207° zu entfernen, wurde dieser mit rauchender Schwefelsäure (7 %) behandelt und über Natrium destilliert: Sdp.₇₄₈ 206–207°.

$d_4^{20} = 0.8583$; $n_D^{20} = 1.4651$; $M_D = 53.47$, ber. 53.22.

o.1195 g Subst.: 0.3790 g CO₂, 0.1405 g H₂O.

C₁₂H₂₂. Ber. C 86.75, H 13.25. Gef. C 86.50, H 13.15.

Aus den Analysen-Ergebnissen geht hervor, daß reines Di-cyclopentyl-äthan vorlag, dessen Isolierung aus dem Gemisch mit Dicyclohexyl nur mit Hilfe der Dehydrogenisations-Katalyse (nach Zelinsky) möglich war.

Unser Versuch zeigt mithin, daß bei der Einwirkung von Jod und Phosphor auf Cyclopentyl-methanol, neben dem theoretisch zu erwartenden Jodid, auch noch dessen Isomerisationsprodukt, das Cyclohexyljodid, entsteht, auf dessen Bildung bei dieser Reaktion bereits Nametkin und Morosowa⁷⁾ hingewiesen haben. Aus unseren Versuchsergebnissen geht hervor, daß auch hier, wie in so vielen anderen Fällen, Pentamethylenringe, die als Bestandteile von Kohlenwasserstoff-Gemischen vorkommen, bei der Dehydrogenisations-Katalyse nicht dehydriert werden.

298. Paul Schorigin, W. Issaguljanz und A. Gussewa: Über Darstellung und Verarbeitung von Organomagnesiumverbindungen ohne Anwendung von Äther, II. Mitteil.: Über die Einwirkung von Magnesium auf verschiedene Alkyl- und Arylchloride.

(Eingegangen am 14. August 1933.)

In der ersten Mitteilung haben wir die Darstellung von Phenylmagnesiumchlorid durch Einwirkung von Magnesium auf Chlorbenzol und seine Verwandlung in β -Phenyl-äthylalkohol – sämtliche Operationen ohne Anwendung von Äther – beschrieben. Inzwischen haben wir zahlreiche weitere Versuche über die Reaktionsfähigkeit verschiedener Aryl- und Alkylchloride mit Magnesium in Abwesenheit von Äther angestellt. Bekanntlich hat Wilh. Schlenk jun.²⁾ bereits gezeigt, daß Alkyljodide, -bromide und -chloride in Benzol-Lösung mit Mg mit verschiedener Geschwindigkeit und wechselnder Ausbeute reagieren, und zwar soll die Reaktion mit R.J am leichtesten, mit R.Cl am schwersten vor sich gehen; ferner soll mit wachsender C-Atomzahl der Alkylhalogenide die Reaktionsfähigkeit steigen und bei Alkylhalogeniden mit gerader C-Atomzahl bedeutend höher sein; dagegen ergab sich, daß Phenylhalogenide C₆H₅.X, ebenso wie CH₃.J, überhaupt nicht merklich in Reaktion treten.

⁷⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 593, 1607 (1915).

¹⁾ B. **64**, 2584 (1931).

²⁾ B. **64**, 739 (1931).

Beim Schütteln in Glasröhren auf einer Maschine bei Zimmer-Temperatur ging die Einwirkung ziemlich langsam vor sich und war erst nach 2 Monaten vollendet.

Wir haben dagegen meistens beim Siedepunkt des angewandten R.Cl und ohne Zusatz von Lösungsmitteln gearbeitet; die Einwirkung geht dabei ziemlich schnell vor sich (2–3 Std.). Zu unseren Versuchen verwendeten wir folgende Aryl- und Alkylchloride: α -C₁₀H₇.Cl, C₆H₅.CH₂.Cl, *n*-C₄H₉.Cl, *i*-C₅H₁₁.Cl, *n*-C₈H₁₇.Cl. Es zeigte sich, daß α -Naphthylchlorid bei 200–220° (also schon unterhalb seines Sdp.) mit Mg sehr energisch reagiert; die Einwirkung vollendet sich schon in wenigen (3–4) Min.; dabei sublimiert reichlich Naphthalin, und die Ausbeute an magnesium-organischen Verbindungen beträgt nur etwa 10–13 % d. Th. (quantitative Bestimmung nach Gilman). Die Ausscheidung von Naphthalin ist wahrscheinlich bedingt durch Disproportionierung des Radikals C₁₀H₇, das sich bei der pyrogenetischen Zersetzung von C₁₀H₇.MgCl, bzw. von (C₁₀H₇)₂Mg, intermediär bildet; dabei wird eine Gruppe C₁₀H₇ in C₁₀H₈ verwandelt, die andere dagegen unter Bildung von verschiedenen Kondensationsprodukten dehydriert. Ähnliche Zersetzungen von natrium-organischen Verbindungen hat der eine von uns³⁾ bereits vor vielen Jahren beobachtet: $2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{Na} \rightarrow 2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$. Mit Benzylchlorid reagiert Mg beim Kochen sehr energisch⁴⁾; die Einwirkung ist von Selbsterhitzung und HCl-Abspaltung begleitet, und man erhält schließlich eine harzige Masse, die in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Es ist übrigens seit langem bekannt, daß Benzylchlorid zur Abspaltung von HCl und Bildung von hochmolekularen harzigen Kondensationsprodukten von der Zusammensetzung [C₇H₆]_x neigt; solche Umwandlung von C₆H₅.CH₂.Cl rufen z. B. schon winzige Mengen von AlCl₃ (0.005 Mol), FeCl₃ oder SnCl₄ hervor⁵⁾. In unserem Falle konnte MgCl₂, das sich im Laufe der Einwirkung bildet, die Rolle des Kondensationsmittels spielen.

Die Versuche mit *n*-Butyl-, *i*-Amyl- und *n*-Octylchlorid haben gezeigt, daß diese Chloride beim Erwärmen bis auf ihre Sdpp. (in offenen Gefäßen) mit Mg ziemlich energisch reagieren; dabei werden aber die intermediär entstandenen magnesium-organischen Verbindungen unter Bildung von R.R, (R + H) und (R–H) vollkommen zersetzt, so daß die quantitativen Versuche zur Bestimmung von R.MgCl in den Reaktionsprodukten stets nur negative Resultate ergaben. Der feste Anteil des Produktes löste sich nicht merklich in einem Gemisch von Äther + Benzol (und bestand wahrscheinlich aus MgCl₂ und unangegriffen gebliebenem Mg). Beim *n*-Butylchlorid wurde zwar die Anwesenheit einer beträchtlichen Menge C₄H₉.MgCl (Ausbeute etwa 15–20 % d. Th.) konstatiert; ein blinder Versuch hat aber gezeigt, daß die magnesium-organische Verbindung sich mit reichlicher Ausbeute (von annähernd 50 % d. Th.) auch bei 18-stdg. Einwirkung von *n*-C₄H₉.Cl auf Mg-Späne bei Zimmer-Temperatur in Gegenwart von Äther + Benzol bildet; in unserem Falle konnte also das C₄H₉.MgCl aus unverändert gebliebenem C₄H₉.Cl und Mg während des Auflösens unseres Reaktionsproduktes in einem Gemisch von Äther + Benzol (zur Analyse nach der Methode von Gilman) entstanden sein.

³⁾ Paul Schorigin, B. **43**, 1931 [1910].

⁴⁾ Die Versuche mit Benzylchlorid sind von Fr. C. Poljakowa ausgeführt worden.

⁵⁾ Jacobson, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 1513 [1932].

Die Umsetzung von $R.Cl$ mit Mg vollzieht sich mithin offenbar nach folgendem Schema: $R.Cl + Mg \rightarrow R.MgCl$ (bzw. $R_2Mg + MgCl_2$); $2 R.MgCl \rightarrow 2 R + MgCl_2 + Mg$; $R_2Mg \rightarrow 2 R + Mg$; $R + R \rightarrow R.R$; $R + R \rightarrow (R + H) + (R-H)$. Dementsprechend haben wir bei der Anwendung von *n*-Octylchlorid *n*-Hexadekan, $C_{16}H_{34}$, Octan, C_8H_{18} und Octylen, C_8H_{16} , bei Anwendung von Isoamylchlorid Decan, $C_{10}H_{22}$, Isopentan, C_5H_{12} und Amylen, C_5H_{10} , bei Anwendung von *n*-Butylchlorid *n*-Octan, C_8H_{18} und nicht näher untersuchte, gasförmige Produkte, zweifellos Butan und Butylen, erhalten.

Um die Bildung von magnesium-organischen Verbindungen sicher zu stellen, haben wir die Einwirkung von Kohlendioxyd während der Umsetzung von *n*- $C_8H_{17}Cl$ mit Mg untersucht; dabei erhielten wir, wie auch zu erwarten war, obgleich in ziemlich kleiner Menge, Pelargonsäure, $C_8H_{17}.COOH$. Die Einwirkung von Äthylenoxyd auf das Reaktionsprodukt war aber erfolglos. Wir wandten auch, nach der Methode von Barbier, ein Gemisch von $R.Cl$ und Benzaldehyd an; es ergab sich aber, daß mit Jod aktiviertes Mg mit Benzaldehyd sehr energisch unter Bildung von Benzoin reagiert (vergl. hierzu unsere auf S. 1431 folgende Abhandlung). Man muß also annehmen, daß sich magnesium-organische Verbindungen bei der Einwirkung von $R.Cl$ auf Mg zwar zweifellos bilden, daß sie unter den gegebenen Reaktions-Bedingungen aber unbeständig sind und sofort nach ihrer Entstehung einen Zerfall im Sinne des oben angeführten Schemas erleiden.

Um die Reaktion von *i*- $C_5H_{11}.Cl$, bzw. von *n*- $C_4H_9.Cl$, mit Mg zu mäßigen, haben wir als neutrales Verdünnungsmittel Toluol zugesetzt; unerwarteterweise erhielten wir dabei die entsprechenden *p*-alkyl-substituierten Toluole: *p*- $C_5H_{11}.C_6H_4.CH_3$ bzw. *p*- $C_4H_9.C_6H_4.CH_3$; die *p*-Stellung der eingetretenen Alkylgruppen wurde durch Oxydation mit Hilfe von Chromsäure-Gemisch zu Terephthalsäure bewiesen. Wahrscheinlich geht dabei die Reaktion in folgender Weise vor sich: $CH_3.C_6H_5 + 2 R.MgCl \rightarrow CH_3.C_6H_4.R + R.H + MgCl_2 + Mg$, oder: $2 R.MgCl \rightarrow 2 R + MgCl_2 + Mg$; $CH_3.C_6H_5 + 2 R \rightarrow CH_3.C_6H_4.R + R.H$. Die andere mögliche Erklärung — eine Art Friedel-Craftsscher Reaktion unter Mitwirkung von $MgCl_2$ — wurde durch einen speziellen Versuch widerlegt: Wasserfreies $MgCl_2$ rief auch bei 4-stdg. Kochen keine Einwirkung von *i*- $C_5H_{11}.Cl$ auf Toluol hervor. Octylchlorid reagierte in Anwesenheit von Toluol ebenfalls nicht mit Mg — wohl infolge bedeutender Senkung der Temperatur (die Umsetzung von $C_8H_{17}.Cl$ mit Mg beginnt erst bei 170°).

Anhangsweise sei mitgeteilt, daß die in unserer ersten Arbeit dieser Reihe⁶⁾ erwähnte krystallinische Substanz vom Schmp. $209-211^\circ$ — ein Nebenprodukt der Darstellung von magnesium-organischen Verbindungen aus $C_6H_5.Cl$ und Mg — sich als *p*-Phenyl-diphenyl, $C_6H_5.C_6H_4.C_6H_5$ erwiesen hat. Letzteres wird wahrscheinlich durch Zusammenwirken von $C_6H_5.MgCl$ bzw. von $(C_6H_5)_2Mg$, mit *p*-Dichlor-benzol, das im Chlorbenzol in kleiner Menge als Verunreinigung stets enthalten ist, gebildet: $2 C_6H_5.MgCl + Cl.C_6H_4.Cl \rightarrow C_6H_5.C_6H_4.C_6H_5 + 2 MgCl_2$, $(C_6H_5)_2Mg + Cl.C_6H_4.Cl \rightarrow C_6H_5.C_6H_4.C_6H_5 + MgCl_2$. Eine andere mögliche Bildungsweise dieses Kohlenwasserstoffs kann auf der Einwirkung von freien

⁶⁾ loc. cit., S. 2586.

Phenyl-Radikalen auf Diphenyl beruhen, das bei der obigen Reaktion immer in beträchtlicher Menge als Nebenprodukt entsteht: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + 2 \text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_6$. Diese Umsetzung wäre analog der erwähnten Bildung von *p*-alkyl-substituierten Toluolen.

Die Arbeit wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

1) Einwirkung von Magnesium auf Isoamylchlorid.

20 g Mg-Späne (+ 1 Krystall Jod) wurden in einem Rundkolben (mit Rückflußkühler, der mit einem CaCl_2 -Rohr verbunden war) mit 100 g Isoamylchlorid (aus Gärungs-Amylalkohol dargestellt) 3 Stdn. gekocht. Die Reaktion geht unter Selbsterhitzung vor sich, die Temperatur steigt im Innern des Kolbens unter beträchtlicher Gasentwicklung von 100° bis auf 120° . Die entweichenden Gase wurden mit Hilfe einer Kältemischung kondensiert (Ausbeute an einem Gemisch von Isopentan und Amylen etwa 30 g). Das Reaktionsprodukt — ein graues Pulver — wurde mit verd. Salzsäure versetzt, dabei schied sich ein Öl (annähernd 23 g) aus. Nach mehrmaliger fraktionierter Destillation wurde die Hauptfraktion vom Sdp. $158-161^\circ$ (etwa 4 g) isoliert; reines 2,7-Dimethyl-octan siedet bekanntlich bei 159° .

0.1368 g Sbst.: 0.4223 g CO_2 , 0.1916 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$. Ber. C 84.40, H 15.60. Gef. C 84.19, H 15.67.

Das erwähnte Pentan- und Amylen-Gemisch siedete bei $27-32^\circ$ (Sdp. von Isopentan 27.9° , von γ -Amylen, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_3)\text{C}:\text{CH}_2$, $31-32^\circ$, von Trimethyl-äthylen, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH} \cdot \text{CH}_3$, 38°) und ergab beim Bromieren ein Dibromid vom Sdp.₁₅ $64-66^\circ$ (γ -Amylen-Dibromid: Sdp.₁₅ $68-71^{07}$), Trimethyl-äthylen-Dibromid: Sdp.₁₆ $64-66^{08}$). Unser Amylen ist demnach wahrscheinlich ein Gemisch von γ -Amylen und Trimethyl-äthylen; die Bildung von γ -Amylen ist leicht begreiflich, da der Gärungs-Amylalkohol neben dem Isoamylalkohol auch 2-Methyl-butanol-(1), $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_3)\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, enthält; das Trimethyl-äthylen entsteht wahrscheinlich durch Isomerisation.

2) Einwirkung von Isoamylchlorid und Magnesium auf Toluol.

Das Gemisch von 60 g Isoamylchlorid und 12 g Mg-Spänen (+ 1 Krystall Jod) wurde in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben zum Sieden erhitzt; dann wurden, nach dem Beginn der Reaktion, 50 g Toluol innerhalb 1 Stde. zutropft; dabei entwichen bedeutende Mengen Pentan und Amylen. Das Reaktionsprodukt wurde mit verd. Salzsäure versetzt und das ausgeschiedene Öl mehrfach fraktioniert destilliert; Ausbeute: etwa 10 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. $209-211^\circ$, $d_{20}^{20} = 0.8644$, $n_D^{20} = 1.4950$; *p*-Isoamyl-toluol siedet bei 213° , $d^{20} = 0.8643^9$.

0.1241 g Sbst.: 0.4046 g CO_2 , 0.1254 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}$. Ber. C 88.81, H 11.19. Gef. C 88.92, H 11.31.

Zwecks Oxydation wurden 5 g des Kohlenwasserstoffes mit einem Gemisch von 55 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 80 g Schwefelsäure und 130 ccm Wasser 14 Stdn. gekocht. Die ausgeschiedene Terephthalsäure wurde abfiltriert, in

⁷⁾ Wassiljew, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **30**, 993.

⁸⁾ Ipatiew, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **27**, 357.

⁹⁾ Bigot, Fittig, A. **141**, 162.

Soda aufgelöst und durch Ansäuern wieder ausgefällt; amorphes Pulver, sublimiert beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, ist unlöslich in Äther.

3) Einwirkung von Magnesium auf *n*-Butylchlorid.

13 g Mg-Späne (+ 1 Krystall Jod) und 50 g *n*-C₄H₉Cl reagieren beim Erwärmen auf 78° (nach dem Beginn der Einwirkung muß man das Gemisch etwas abkühlen); bei 79–82° dauert die Reaktion etwa 3 Stdn. Aus dem Produkt wurden, durch Zusatz verd. Salzsäure und darauffolgende Fraktionierung des ausgeschiedenen Öles, 3 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 125–127° isoliert, $d_{20}^{20} = 0.7058$; nach v. Auwers und Eisenlohr¹⁰⁾ siedet *n*-Octan bei 125°, $d_{4}^{17.6} = 0.7046$.

4) Einwirkung von *n*-Butylchlorid und Magnesium auf Toluol.

10 g Mg-Späne (+ 1 Krystall Jod), 40 g *n*-Butylchlorid und 30 g Toluol, Temperatur 79–82°, Reaktionsdauer 3 Stdn; aus dem Produkt wurden 4 g eines bei 197–199° siedenden Kohlenwasserstoffes isoliert: $d_{20}^{20} = 0.8651$, $n_D^{20} = 1.4940$. *p*-*n*-Butyl-toluol siedet bei 198–199°, $d_4^{14} = 0.8613$, $n_D^{11} = 1.4912$ ¹¹⁾.

Bei der Oxydation mit Chromsäure-Gemisch wurde Terephthalsäure erhalten; eine Titration der durch Sublimieren gereinigten Säure mit KOH-Lösung ergab das Molekulargewicht 170 (ber. 166).

5) Einwirkung von Magnesium auf *n*-Octylchlorid.

Beim Erhitzen eines Gemisches von 7 g Mg-Spänen (+ 1 Krystall Jod) mit 35 g *n*-Octylchlorid beginnt die Reaktion bei 170°, dann muß man abkühlen, sonst wird die Einwirkung zu stürmisch; nach etwa 4 Stdn. ist die Umsetzung vollendet. Das Produkt wurde nach dem Abkühlen mit verd. Salzsäure versetzt, das ausgeschiedene Öl abgetrennt und fraktioniert destilliert: 1) Sdp. 122–123° ... 3.5 g (Octan + Octylen), 2) 155–200°, 3) Sdp.₁₅ 157–162° ... 9 g (Hexadekan). Die dritte Fraktion lieferte bei erneutem Destillieren 7.5 g vom Sdp.₁₅ 157–160°, Erstarrungspunkt +10°; *n*-Hexadekan hat, wie bekannt, den Schnip. 18° und den Sdp.₁₅ 157.5°¹²⁾.

0.1422 g Sbst.: 0.4117 g CO₂, 0.1910 g H₂O.

C₁₆H₃₄. Ber. C 84.86, H 15.14. Gef. C 84.71, H 15.03.

Die erste Fraktion (Sdp. von *n*-Octan 125°, von *n*-Octen-(1) 122–123°¹³⁾) wurde ebenfalls analysiert:

0.1059 g Sbst.: 0.3278 g CO₂, 0.1476 g H₂O.

C₈H₁₈. Ber. C 84.11, H 15.89. — C₈H₁₆. Ber. C 85.61, H 14.39.

Gef. C 84.42, H 15.60.

Beim Versuch mit Kohlendioxyd wurde das oben erwähnte Gemisch von *n*-C₈H₁₇.Cl und Mg (+ 1 Krystall Jod) unter Durchleiten von trockenem CO₂ 2.5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Das Produkt wurde mit verd. Schwefelsäure versetzt, das ausgeschiedene Öl abgetrennt und mit Soda-Lösung ausgewaschen; aus der alkalischen Flüssigkeit wurden flüchtige Beimengungen mit Wasserdampf abgetrieben, der Rest wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit NaOH-Lösung neutralisiert, mit Äther ausgeschüttelt, die wäßrige Flüssigkeit bis auf ein kleines Volumen abgedampft, filtriert und mit Schwefelsäure

¹⁰⁾ Ztschr. physikal. Chem. **83**, 430.

¹¹⁾ Niemczycki, C. **1900**, II 468.

¹²⁾ Thorpe, Journ. chem. Soc. London **37**, 217.

¹³⁾ Möslinger, A. **185**, 52.

angesäuert; die ausgeschiedene Pelargonsäure wurde mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet, der Äther abgetrieben und der Rest im Exsiccator getrocknet: farblose Flüssigkeit (annähernd 0.2 g), riecht nach Pelargonsäure; Molekulargewicht (mit KOH-Lösung titriert) 157.9 (ber. 158.1)

0.1162 g Ag-Salz: 0.0478 g Ag. — $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{Ag}$. Ber. Ag 40.71. Gef. Ag 41.14.

6) *p*-Phenyl-diphenyl.

Das in unserer ersten Mitteilung erwähnte Nebenprodukt der Einwirkung von Mg auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ — eine farblose, krystallinische Substanz vom Schmp. $209-211^\circ$ — schmolz nach dem Sublimieren bei $211-212^\circ$; nach Schultz¹⁴⁾ soll *p*-Phenyl-diphenyl bei 205° , nach Carnelley¹⁵⁾ bei $212-213^\circ$ schmelzen.

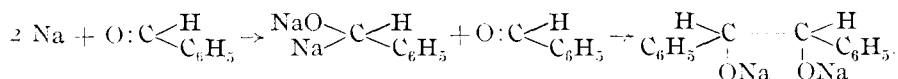
0.1314 g Sbst.: 0.4534 g CO_2 , 0.0714 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{11}$. Ber. C 93.87, H 6.13. Gef. C 94.10, H 6.08.

299. Paul Schorigin, W. Issaguljanz und A. Gussewa: Über die Einwirkung von Metallen auf Aldehyde.

(Eingegangen am 14. August 1933.)

In der voranstehenden Abhandlung haben wir erwähnt, daß durch ein Körnchen Jod aktiviertes Magnesium mit Benzaldehyd ziemlich energisch unter Bildung von Benzoin reagiert. Diese Beobachtung veranlaßte uns, die Einwirkung von verschiedenen Metallen auf aromatische und aliphatische Aldehyde näher zu untersuchen. In der Literatur findet man nur spärliche Angaben darüber. So haben Beckmann und Paul¹⁾ bei der Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Benzaldehyd Hydro-benzoin erhalten; sie formulieren diese Reaktion in folgender Weise: $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{COH} + 2 \text{Na} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH(ONa)CH(ONa)C}_6\text{H}_5$
 $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH(OH)CH(OH)C}_6\text{H}_5$. Nach Nef²⁾ soll diese Reaktion nach folgendem Schema vor sich gehen:



Auf die interessanten Untersuchungen von Schlenk und Mitarbeitern³⁾ über die sog. Metallketylen — Einwirkungsprodukte von metallischem Na (bzw. K) auf Diarylketone — möchten wir hier nur ganz kurz hinweisen. Nach Schlenk sollen die Metallketylen Verbindungen mit 3 wertigem C-Atom sein: $\text{Ar}_2\text{CO} + \text{Na} \rightarrow \text{Ar}_2\text{C}:\text{ONa}$; vor kurzem hat aber Bachmann⁴⁾ gezeigt, daß in Wirklichkeit ein stark (zu 99 %) nach rechts verschobenes Gleichgewicht zwischen monomolekularen Metallketylen und binomolekularen Pinakonaten besteht: $2 \text{Ar}_2\text{CO} + 2 \text{Na} \rightarrow 2 \text{Ar}_2\text{C}:\text{ONa} \rightleftharpoons \text{Ar}_2\text{C}(\text{ONa})_2$.

¹⁴⁾ A. 174, 230.

¹⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 37, 712.

¹⁾ A. 266, 1 [1891].

²⁾ A. 308, 264 [1899].

³⁾ B. 44, 1183 [1911], 46, 2840 [1913], 47, 486 [1914].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 55, 1179 [1933].