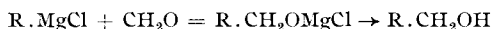


178. Nikolaus Turkiewicz: Über die Umwandlung der Formale in Halogenverbindungen.

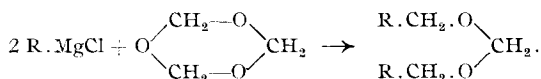
[Laborat. für Petroleumtechnologie d. Techn. Hochschule Lwów, Polen.]

(Eingegangen am 12. April 1939.)

Die Überführung primärer Halogenverbindungen in höhere Verbindungen derselben Art, die ein CH_2 -Glied mehr enthalten, wird nach Grignard und Tissier¹⁾ durch Einwirkung von Trioxymethylen bzw. nach der Modifikation von Ziegler²⁾ von Formaldehyd auf Organomagnesiumverbindungen erreicht; die zunächst gebildeten Alkohole werden mit Hilfe von Phosphor- oder Schwefelhalogeniden weiter umgewandelt. Allerdings lassen die nach der Reaktion von Grignard und Tissier



sowie nach Ziegler erzielbaren Ausbeuten viel zu wünschen übrig, hauptsächlich wegen gleichzeitiger Entstehung von Formal, dessen Bildung im Sinne der folgenden Gleichung erfolgen dürfte³⁾.



Trotzdem bereits einige Forscher die Bildung von Formalen festgestellt haben, ist die Leichtigkeit, mit welcher diese durch Hydrolyse in Alkohole übergeführt werden können und die dadurch bedingte wesentliche Verbesserung der Ausbeute an Alkoholen bzw. Halogenverbindungen bis jetzt der Beobachtung entgangen.

So wird z. B. das Cyclopentylcarbinol von Zelinsky⁴⁾ und von Huston und Goodemoot⁵⁾ nach der Reaktion von Grignard und Tissier aus dem Cyclopentylchlorid, von Nametkin⁶⁾ und Rosanow⁷⁾ aus dem Jodid und von Noller und Adams⁸⁾ aus dem Bromid dargestellt. In allen Fällen schwanken die Ausbeuten um 40% ohne Rücksicht, ob mit Trioxymethylen oder Formaldehyd gearbeitet worden ist. Zwar geben Noller und Adams eine höhere Ausbeute von 62—64% an, doch konnte diese trotz genauer Einhaltung ihrer Vorschrift nicht erreicht werden, was auch in den Untersuchungen von Zelinsky eine Bestätigung findet. Die geringe Ausbeute wird in diesem Falle durch Entstehung von etwa 40% eines Bis-[cyclopentylmethyl]-formals bedingt, welches leicht in Cyclopentylcarbinol bzw. das Chlorid überführt werden kann, wodurch 91% an Carbinol bzw. 84.5% an Chlorid erreicht werden.

Im Verlaufe dieser Untersuchung konnte nachgewiesen werden, daß das als Nebenprodukt entstehende Formal für die weitere Verarbeitung ein dem Alkohol gleichwertiges Produkt darstellt, was außer am Cyclopentyl-

¹⁾ V. Grignard u. L. Tissier, *Compt. rend. Acad. Sciences* **134**, 107 [1902]; C. **1902** I, 414. ²⁾ K. Ziegler, B. **54**, 737 [1921]; B. **55**, 3406 [1922].

³⁾ Nach derselben Gleichung entsteht das Formal auch bei Verwendung von Formaldehyd, da dieses sich leicht polymerisiert, was im Reaktionskolben zu erkennen ist.

⁴⁾ N. Zelinsky, B. **41**, 2628 [1908]; **66**, 1423 [1933].

⁵⁾ R. C. Huston u. K. Goodemoot, *Journ. Amer. chem. Soc.* **56**, 2432 [1934].

⁶⁾ S. Nametkin, C. **1912** I, 1702.

⁷⁾ N. Rosanow, C. **1916** I, 925.

⁸⁾ C. R. Noller u. R. Adams, *Journ. Amer. chem. Soc.* **48**, 1080 [1926].

methylchlorid noch am Nonadecylchlorid und am Tridecylbromid festgestellt worden ist.

Weder das Tridecanol noch das Nonadecanol sind bisher nach der Reaktion von Grignard und Tissier dargestellt worden. In beiden Fällen wurde die Entstehung der Formale beobachtet, die in die entsprechenden Chloride bzw. Bromide überführt worden sind.

Versuche, Formale bei der bekannten anomalen Reaktion zwischen Formaldehyd und Benzylchlorid zu isolieren, verliefen negativ, da es nicht gelang, die entsprechende Fraktion durch Destillation zu trennen. Die Anwesenheit von Formalen im Reaktionsgemisch konnte mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Beschreibung der Versuche.

Cyclopentylcarbinol.

In einem trocknen mit Rührer versehenen Kolben wurden 26.7 g (1.1 Grammatome) Magnesium-Pulver, 400 ccm Äther und 10.5 g (0.1 Mol) Cyclopentylchlorid vermischt und nach Einleiten der Reaktion mittels Jods bei Eiskühlung weitere 93.5 g (0.9 Mol) Chlorid langsam zugetropft. Nach erfolgter Zugabe des Chlorids wurde 15 Min. gerührt, unter Kühlung 42 g (1.4 Mol auf CH_2O gerechnet) sorgfältig über P_2O_5 getrocknetes Trioxymethylen zugegeben und dann das Gemisch am Rückflußkühler einige Stunden im schwachen Sieden erhalten. Nach 6-stdg. Erhitzen wurde an einer kleinen Probe des Reaktionsgemisches jede $\frac{1}{2}$ Stde. auf die Anwesenheit der Grignardschen Verbindung nach Gilman⁹⁾ geprüft. Die Reaktion wurde als beendet angesehen, wenn die Prüfung mittels Michlerschen Ketons negativ ausfiel, was meistens nach 8-stdg. Erhitzen der Fall war. Das Reaktionsprodukt wurde in mit Eis gekühlte 10-proz. Schwefelsäure eingegossen, hierauf mit Äther extrahiert und nach dessen Abtreiben destilliert, wobei drei Fraktionen erhalten wurden, und zwar 40 g Cyclopentylcarbinol Sdp. 161—163° (40% Ausbeute), etwa 8 g (12.5%) eines in weiteren Grenzen siedenden Produktes, hauptsächlich aus Dicyclopentyl bestehend, und 45 g (Ausb. 40.5% d. Th.) Bis-[cyclopentyl-methyl]-formal, Sdp., 145°.

Das Cyclopentylcarbinol ist eine farblose Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften: d_4^{20} 0.926, n_D^{20} 1.4552, Mol.-Refr. ber. 29.2, gef. 29.3, was mit den Angaben von Zelinsky vollständig übereinstimmt. Das Bis-[cyclopentyl-methyl]-formal, $\text{C}_5\text{H}_9 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_9$, ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch.

d_4^{20} 0.953, n_D^{20} 1.4626, Mol.-Refr. ber. 61.12, gef. 61.27.

0.1892 g Sbst.: 0.5101 g CO_2 , 0.1954 g H_2O . — 7.47 mg Sbst. in 10.002 mg Naphthalin: $\Delta = -0.246^\circ$ (kryoskop.).

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Ber. C 73.52, H 11.41, Mol.-Gew. 212.2.

Gef. „ 73.53, „ 11.55, „ 210.5.

Das Formal ist in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe löslich. Diese Lösung läßt Formaldehyd, nach einiger Zeit SO_2 entweichen.

Durch Ersatz des Trioxymethylens durch Formaldehyd wird die Kondensationsreaktion beschleunigt. Auf die Ausbeute an Carbinol bleibt dies ohne Einfluß.

⁹⁾ H. Gilman u. F. Schulze, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2002 [1925].

Zur Überführung des Formals in das Carbinol wurden 21.2 g (0.1 Mol) mit 50 g Äthylalkohol und 2 ccm konz. Salzsäure am Rückflußkühler 8—10 Stdn. gekocht. Nach Abtreiben des Alkohols und Versetzen mit Wasser wurde mit Äther extrahiert. Aus dem Ätherextrakt konnten durch Destillation 18.2 g reines Cyclopentylcarbinol (Ausb. 91% d. Th.) erhalten werden.

Cyclopentyl-methylchlorid.

Zu 183 g (0.88 Mol) PCl_5 in 200 g Petroläther wurden 80 g (0.8 Mol) Cyclopentylcarbinol so rasch zugetropft, daß der Petroläther stets schwach siedete. Das Gemisch wurde am Rückflußkühler 2 Stdn. unter Rühren erwärmt, mit Wasser versetzt und die Ätherschicht mit 5-proz. Natronlauge und Wasser gewaschen. Nach Abtreiben des Äthers wurde das Produkt destilliert, wobei 76 g (Ausb. 80% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp_{-50} 60°, n_D^{20} 1.4611, d_4^{20} 0.993, Mol.-Refr. ber. 32.58, gef. 32.76, erhalten wurden¹⁰⁾.

Durch Einwirkung von PCl_5 auf das Bis-[cyclopentyl-methyl]-formal (21.2 g) sind in analoger Weise 20 g Cyclopentyl-methylchlorid (84.5%) erhalten worden.

Nonadecanol-(1).

Zu 144.4 g (0.5 Mol) Oktadecylchlorid in 150 g Äther gelöst, wurden 12.2 g (0.5 Mol) Magnesium zugefügt und die durch eine kleine Menge CH_3MgJ eingeleitete Reaktion unter fortwährendem Rühren 10 Stdn. fortgeführt. Nach Zugabe von 30 g (100% Überschuß) trocknen Trioxymethylens wurde mit Rückflußkühler am Wasserbade 6—8 Stdn. erwärmt, dann das Reaktionsgemisch mit 30-proz. Schwefelsäure unter Eiskühlung zerlegt, Benzol zugefügt und die vom überschüssigen Trioxymethylen abfiltrierte Benzol-Ätherschicht mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und nach Abtreiben der Lösungsmittel destilliert. Es wurden drei Fraktionen erhalten, und zwar:

1) 20 g (16%) zwischen 170—210° bei 15 mm übergehend, feste farblose Substanz. Durch nochmalige Destillation gereinigt, siedet sie zwischen 170—180°¹¹⁾ und dürfte ein Gemisch von *n*-Oktadecan und Oktadecen darstellen, da verdünnte KMnO_4 -Lösung entfärbt wird.

2) Fraktion 84 g (59%), $\text{Sdp}_{0.2}$ 179—184°, farblose, feste Substanz, Schmp. unscharf 48°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton scharfer Schmp. 61.5°. Die Substanz stellt *n*-Nonadecanol dar.

0.0322 g Sbst.: 0.0940 g CO_2 , 0.0409 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{O}$. Ber. C 80.19, H 14.18. Gef. C 79.62, H 14.21.

3) 28 g (22%) Destillationsrückstand, der bei 280°/0.3 mm noch nicht destillierte. Nach Umkrystallisieren aus Aceton Schmp. 60° leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, Aceton und Äther, in konz. Schwefelsäure mit gelber in Blutrot übergehender Farbe löslich, wobei Formaldehyd entwickelt wird. Die Substanz stellt das Dinonadecylformal dar, was auch aus nachstehender Elementaranalyse hervorgeht.

0.0343 g Sbst.: 0.1015 g CO_2 , 0.0412 g H_2O .

$\text{C}_{39}\text{H}_{80}\text{O}_2$. Ber. C 80.60, H 13.89. Gef. C 80.67, H 13.44.

¹⁰⁾ Dasselbe Cyclopentyl-methylchlorid Sdp_{-50} 60° hat v. Braun aus Cyclopentyl-methylamin dargestellt. J. v. Braun u. E. Anton, B. **66**, 1375 [1933].

¹¹⁾ Levene gibt für Oktadecan Sdp_{15} 177° an. Beilstein Erg.-Bd. I, S. 69.

1-Chlor-nonadecan.

Eine Lösung von 28 g Dinonadecylformal in 200 ccm Benzol wurde mit 30 g PCl_5 4 Stdn. unter Rühren am Wasserbade erwärmt, mit Eiswasser zerlegt und die Benzolschicht mit Sodalösung und Wasser ausgewaschen und getrocknet. Nach nochmaliger gleicher Behandlung der Benzollösung wurden 26 g Nonadecylchlorid, Sdp._{0,3} 164—167°, als farb- und geruchlose Flüssigkeit gewonnen.

0.0295 g Sbst.: 0.0812 g CO_2 , 0.0344 g H_2O . — 0.0410 g Sbst.: 0.0196 g AgCl.

$\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{Cl}$. Ber. C 75.31, H 12.98, Cl 11.71.

Gef. „ 75.07, „ 13.05, „ 11.82.

Tridecanol-(1).

Einer Lösung von 120 g Dodecylchlorid in 290 ccm Äther wurden 14 g Magnesium zugefügt. Nach 48-stdg. Rühren, als annähernd alles Magnesium in Reaktion getreten war, wurden 35 g Trioxymethylen (100% Überschuß) zugegeben, 24 Stdn. am Wasserbad erwärmt und das Reaktionsgemisch durch gekühlte 15-proz. H_2SO_4 zerlegt. Die Ätherlösung wurde mit 15-proz. H_2SO_4 noch 3-mal ausgeschüttelt und nach Abfiltrieren von unverbrauchtem Trioxymethylen mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abtreiben des Äthers wurde das Produkt destilliert, wobei drei Fraktionen erhalten wurden.

1) Fraktion 16 g bei 100—110°/20 mm siedend, farblose Flüssigkeit, gibt Reaktionen auf Olefine.

2) Fraktion 70 g (etwa 60%), Sdp.₁₄ 152°, feste Substanz nach Umkrystallisieren aus Alkohol, Schmp. 30.5°, reines Tridecanol¹²⁾.

3) Fraktion zwischen 240—250/14 mmsiedend, wahrscheinlich aus Tetrakosan $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ ¹³⁾ bestehend, welches seine Entstehung der kondensierenden Wirkung des Magnesiums auf das Dodecylchlorid verdankt. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol Schmp. 53.5°.

4) 15 g (etwa 14%) einer bis 270°/14 mm nicht destillierenden Substanz als Destillationsrückstand. Die Substanz ist fest, Schmp. 41°, in konz. H_2SO_4 mit blutroter Farbe unter Entwicklung von Formaldehyd löslich.

1-Brom-tridecan.

15 g rohes Ditridecylformal wurden in Benzollösung mit überschüss. PBr_5 5 Stdn. erhitzt und das Reaktionsprodukt nach Zerlegung mit Wasser in Äther aufgenommen. Aus der Ätherlösung wurden nach Auswaschen, Trocknen und Abtreiben des Lösungsmittels durch Destillation 17 g (89%) Tridecylbromid, Sdp.₁₆ 162° gewonnen.

0.1035 g Sbst.: 0.0741 g AgBr.

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{Br}$. Ber. Br 30.37. Gef. Br 30.46.

¹²⁾ Blau gibt für Tridecanol Sdp.₁₅ 155—156° u. Schmp. 30.5° an. Beilstein I, S. 428.

¹³⁾ Levene u. West geben für das Tetrakosan Sdp.₁₅ 237—240° und Schmp. 54° an. Beilstein Erg.-Bd. I, S. 70.