

Die so erhaltene Pyridinlösung des Diols wurde wie bei II mit Phosphortribromid umgesetzt. Die Petrolätherlösung wurde chromatographiert, wobei als Nebenprodukt entstandenes Tetraphenyl-hexapentaen als wesentlich langsamer wandernde Zone abgetrennt werden konnte. Das aus den ersten Fraktionen erhaltene orangefarbene Kummulen schmolz nach Umkristallisieren aus Äther-Methanol im Röhrchen bei 132°. (Das Heizbad war vor der Bestimmung auf 120° vorgewärmt worden.) Ausb. 52 mg (0.8% d. Th.). $\lambda_{\text{max}} = 219, 259, 344, 409 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 60000, 52000, 18600, 41000$).

$C_{22}H_{28}$ (352.5) Ber. C 91.99 H 8.01 Gef. C 90.84 H 8.01

1-Methyl-1.6.6-triphenyl-hexapentaen (VI): 7 g Carbinol (s. V) wurden wie bei V mit Natriumamid in flüss. Ammoniak metallisiert und mit 3.6 g Acetophenon umgesetzt. Das zähe dunkelgefärbte Öl (10 g) wurde ohne Reinigung weiter umgesetzt.

10 g rohes Diol wurden wie bei II mit Phosphortribromid umgesetzt. Durch Chromatographie konnte das in sehr geringen Mengen als Nebenprodukt entstandene Tetraphenyl-hexapentaen als langsam wandernde Zone abgetrennt werden. In den ersten Fraktionen befand sich das sehr empfindliche Triphenyl-hexapentaen, das beim Abziehen des Lösungsmittels unter Stickstoff schon bei 20° schnell unter Aufhellung polymerisierte. $\lambda_{\text{max}} = 247, 280, 358.5, 459.5 \text{ m}\mu$.

171. Walter Strohmeier: Reindarstellung, Isolierung und Löslichkeiten von Cadmium-, Zink- und Magnesiumdiphenyl und von Magnesiumdiäthyl

[Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Würzburg]

(Eingegangen am 18. April 1955)

Es wird eine Methode beschrieben, um Cadmium-, Zink- und Magnesiumdiphenyl sowie Magnesiumdiäthyl über die Grignard-Verbindungen in einer für physik.-chem. Untersuchungen notwendigen Reinheit darzustellen und in fester Form zu isolieren. Die Löslichkeit der Verbindungen in Heptan, Benzol, Dioxan und Diäthyläther wurde bestimmt.

So zahlreich die Literaturangaben¹⁾ zur Darstellung metallorganischer Verbindungen in Lösung sind, so spärlich sind die Methoden, um diese in fester Form in einer Reinheit zu isolieren, wie sie für physik.-chem. Untersuchungen notwendig ist. Es wurden daher Methoden ausgearbeitet, um auf relativ einfache Weise die Verbindungen Cadmium-, Zink-, Magnesiumdiphenyl und Magnesiumdiäthyl rein zu isolieren, wobei auf ihre Darstellung über die giftigen Quecksilberalkyle und Alphyle bewußt verzichtet wurde. Die im folgenden beschriebenen Verfahren sind auf die Gewinnung eines möglichst reinen Produktes und nicht auf Erhaltung einer maximalen Ausbeute abgestimmt.

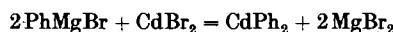
Eine Lösung von Magnesiumdiphenyl wurde in Anlehnung an die Versuche von J. Decombe²⁾ und R. Kullmann³⁾ durch Fällung des Magnesiumbromids mit Dioxan aus der Grignard-Lösung hergestellt, da diese Methode relativ einfach ist und ein reines Produkt liefert. Aus dieser Magnesiumdiphenyllösung wurde reines Magnesiumdiphenyl isoliert.

¹⁾ Zusammenstellung bei R. G. Jones u. H. Gilman, Chem. Reviews 54, 835 [1954].

²⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 213, 179 [1941].

³⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 231, 866 [1950].

Magnesiumdiäthyl wurde analog dargestellt. Eine Lösung von Cadmiumdiphenyl wurde nach H. Gilman⁴⁾ durch Umsetzung von Cadmiumbromid mit einer ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid dargestellt.



Die ätherische Lösung enthält also nur Cadmiumdiphenyl und Magnesiumbromid. Fällt man aus dieser Lösung das Magnesiumbromid mit Dioxan, so enthielt die Lösung nur noch Cadmiumdiphenyl, welches isoliert und durch Hochvaküumsublimation gereinigt wurde.

Zinkdiphenyl wurde nach Wittig⁵⁾ dargestellt. Das Rohprodukt wurde durch Hochvaküumsublimation gereinigt.

Die Löslichkeiten der sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen metallorganischen Verbindungen wurden in Heptan, Benzol, Dioxan und Diäthyläther bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Tafel 1. Die Konzentrationen beziehen sich auf g Substanz in 1000 ccm gesättigter Lösung. Die Genauigkeit der Bestimmungen beträgt $\pm 1\%$.

Tafel 1. Löslichkeiten von CdPh_2 , ZnPh_2 , MgPh_2 und $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Heptan, Benzol, Dioxan und Äther bei $t = 20^\circ$

Lösungsmittel:	CdPh_2		ZnPh_2		MgPh_2		$\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	
	g/l	Mol/l	g/l	Mol/l	g/l	Mol/l	g/l	Mol/l
Heptan.....	0.37	0.0014	4.2	0.019	0.0001	—	0.099	0.0012
Benzol	16	0.06	79	0.36	0.11	0.0006	1.3	0.018
Dioxan.....	427	1.75	159	0.72	42.9	0.24	$\infty^*)$	—
Diäthyläther ...	60.5	0.22	$\infty^*)$	—	$\infty^*)$	—	165	2.0

^{*)} Die Kristalle zerfließen bereits in der Lösungsmittelatmosphäre

Beschreibung der Versuche

1. *Magnesiumdiphenyl*: 9.7 g Magnesium werden mit 63 g Brombenzol und 250 ccm Äther in einem Dreihalskolben mit seitlichem Ansatz zu Phenylmagnesiumbromid unter Verwendung eines Rückflußkühlers, Intensivrührers und Tropftrichters umgesetzt. (Alle Operationen unter Stickstoff!) In diese Lösung läßt man bei laufender Intensivrührung während 10 Min. 43 ccm gereinigtes und getrocknetes Dioxan⁶⁾ einfließen, wobei die Mischung zum Sieden kommt (Rückflußkühler) und die Additionsverbindung von Magnesiumbromid an Dioxan breiig ausfällt. Der Niederschlag läßt sich nicht filtrieren, sondern muß abzentrifugiert werden. Die entstehende, klare Lösung enthält keine Bromionen und wird vorsichtig in einen vorher mit Stickstoff durchgespülten Scheidetrichter gesaugt. Zur Gewinnung des festen, reinen Magnesiumdiphenyls wird die Lösung bei b in das in Abbild. 1 aufgezeichnete, mit reinem Stickstoff gefüllte 2-Schenkelfrittengefäß (mit eingeschmolzener G2-Fritte) gebracht, welches mit dem als Drehachse dienenden Schliff C an einer Hochvak.-Apparatur befestigt ist. Die Lösung im rechten Schenkel wird entlüftet und der Äther und das Dioxan unter Röhren mit einem Magnetrührer isotherm abdestilliert. Als Rührer dienen 25 mm lange und 4 mm starke Eisen-

⁴⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55, 518 [1936].

⁵⁾ G. Wittig, F. J. Meyer u. E. Lange, Liebigs Ann. Chem. 571, 191 [1950].

⁶⁾ A. J. Weith, M. F. Hobbs u. P. M. Cross, J. Amer. chem. Soc. 70, 805 [1948].

stäbchen. Anschließend werden die letzten Spuren der Lösungsmittel abgepumpt, wobei gleichzeitig der rechte Schenkel des 2-Schenkelfrittengefäßes in einem Paraffinbad auf 100° erwärmt wird. Magnesiumdiphenyl lässt sich nur bei 100° und i. Hochvak. restlos vom Äther bzw. vom Dioxan befreien.

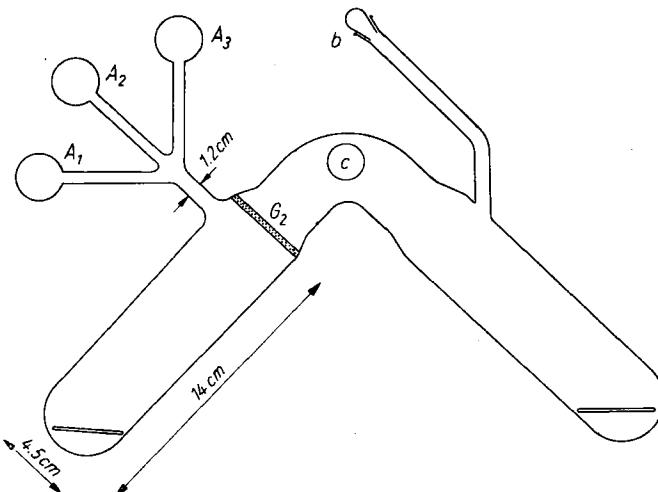


Abbildung 1. 2-Schenkelfrittengefäß zur Umkristallisation und Abfüllung von metallorganischen Verbindungen

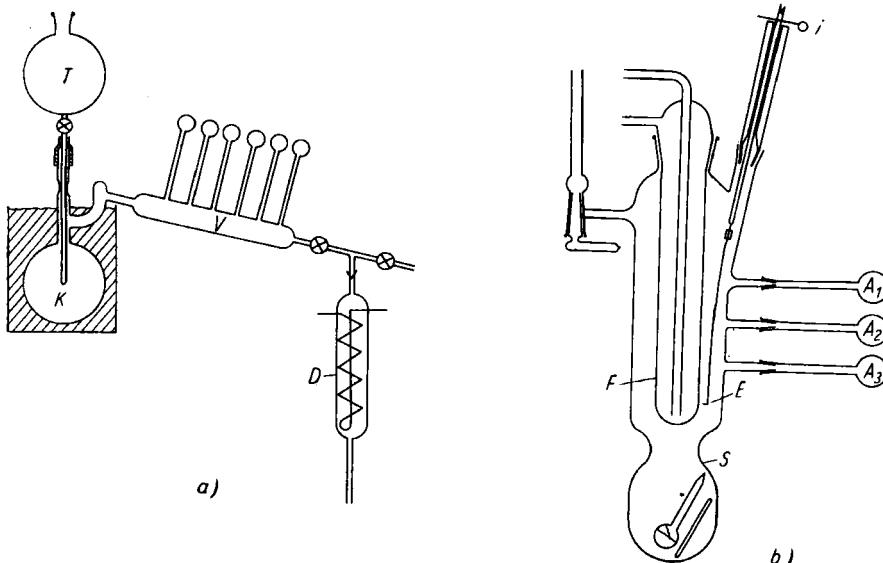
Zur Reinigung des Magnesiumdiphenyls werden 100 ccm reiner Äther auf das Rohprodukt aufkondensiert, welches mit dem Äther eine noch trübe Lösung bildet. Diese Lösung lässt man bis zur optischen Klarheit absitzen, worauf sie durch Drehen in den linken Schenkel dekantiert wird. Das Gefäß ist während der ganzen Operation an einer Hochvak.-Apparatur. Die G2-Fritte dient nur zum Abfiltrieren der kristallisierten Niederschläge und verhindert gleichzeitig eine Vermischung des festen, reinen Produktes im linken Schenkel mit den angesammelten Verunreinigungen im rechten Schenkel. Bei Verwendung von G3- oder gar G4-Fritten werden die beschriebenen Manipulationen wegen der Feinporigkeit der Fritten sehr zeitraubend. Aus der klaren Lösung im linken Schenkel kristallisiert beim Kühlen auf -80° das Ätherat des Magnesiumdiphenyls aus. Nach dem Verröhren der verwachsene Kristalle mit dem Magnettrüher lässt man den entstandenen Kristallbrei bei -80° absitzen und bringt dann die überstehende Lösung durch Drehen des Gefäßes in den rechten Schenkel. Nach Erwärmen des linken Schenkels auf Zimmertemperatur – wodurch das Ätherat schmilzt – wird unter Röhren des rechten Schenkels aus der abfiltrierten ätherischen Lösung Äther isotherm durch Kühlen des linken Schenkels in diesen zurückdestilliert und dann durch Abkühlen auf -80° das Magnesiumdiphenyl-ätherat auskristallisiert. Anschließend wird, wie schon beschrieben, verfahren und die überstehende Lösung in den rechten Schenkel gekippt. Diese fraktionierte Kristallisation wird viermal durchgeführt. Erst dann wird der Äther isotherm unter Röhren aus dem Gefäß in einen Vorratskolben der Hochvak.-Apparatur abdestilliert. Das aufgeblähte, jetzt reine Magnesiumdiphenyl im linken Schenkel wird mit dem Magnettrüher gepulvert, auf 150° erwärmt und bei dieser Temperatur i. Hochvak. von den letzten Spuren des Äthers befreit. Nach dem Abkühlen wird das 2-Schenkelfrittengefäß von der Hochvakuumseite aus mit reinem, trockenem Stickstoff gefüllt, das Magnesiumdiphenyl durch Kippen und Klopfen auf die 3 Ampullen A₁, A₂, A₃ (Abbildung 1) verteilt und dann abgeschmolzen. Ausb. ungefähr 5 g.

Die Reinheitsprüfung des Magnesiumdiphenyls geschieht durch Bestimmung des Magnesiumgehaltes eines abgewogenen Ampulleninhaltes. Eine angeritzte Ampulle wird unter Heptan bei -70° zertrümmt und ihr Inhalt durch langsame Zugabe von Methanol zersetzt. Nach Abdampfen der Lösungsmittel kann der Rückstand in verd. Schwefelsäure gelöst und der Magnesiumgehalt nach der Vorschrift von G. Schwarzenbach und W. Biedermann⁷⁾ mit Titriplex III und Eriochromschwarz T titriert werden.

Beispiel einer solchen Reinheitsbestimmung:

Einwaage 1.761 g; titriert 1.763 g (umgerechnet auf $MgPh_2$).

2. Zinkdiphenyl: Die Darstellung des Rohproduktes erfolgt nach Wittig⁵⁾ aus Zinkchlorid und Phenyllithium. Es erweist sich jedoch zweckmäßiger, vor dem Abdestillieren des Äthers die Lösung erst absitzen zu lassen, die klare Lösung in einen Scheidetrichter T durch Ansaugen abzuheben und die äther. Lösung in den Kolben K, welchen sich in einem Metallbad von 120° befindet, eintropfen zu lassen. Man kommt so mit einem 100-ccm-Kolben aus. An die Vorlage V sind 6 Ampullen angeschmolzen, auf welche das Rohprodukt nach der Vakuumdestillation verteilt wird (Abbild. 2 a). Vor der eigentlichen Vakuumdestillation bei 0.01 Torr wird der Kühler D abgenommen.



Abbild. 2. a) Gefäß zur Darstellung des rohen Zinkdiphenyls; b) Sublimationsgefäß zur Reinigung des Zinkdiphenyls

Zur Reinigung des Zinkdiphenyls erwies sich eine Hochvakuumsublimation am geeignetesten. Abbild. 2b zeigt das verwendete Sublimationsgefäß. In das mit Stickstoff gefüllte Sublimationsgefäß, welches sich an der Hochvak.-Apparatur befindet, wird die vorher angeritzte Ampulle mit dem Zinkdiphenyl gebracht, das Gefäß evakuiert, von der Hochvak.-Apparatur abgenommen und durch Schütteln die Ampulle zertrümmt. Nach erneutem Ansetzen an die Hochvak.-Apparatur kann durch Erwärmen von S auf 110° das Zinkdiphenyl i. Hochvak. auf den wassergekühlten Einsatz F aufsublimiert werden. Danach füllt man das Gefäß mit reinem, trockenem Stickstoff und kratzt bei waagrechter Lage des Gefäßes mit dem Schaber E das Zinkdiphenyl vom Einsatz ab. Der Schaber wird über einen KPG-Schliff bewegt (während der Hochvakuumsublimation muß dieser mit dem Stahlstift i festgehalten werden). Durch Schütteln wird das Zinkdiphenyl auf

⁷⁾ Chimia [Zürich] 2, 56 [1948].

die Ampullen A₁, A₂, A₃ verteilt und diese dann abgeschmolzen. Die Prüfung auf Reinheit erfolgt auf analoge Weise wie bei Magnesiumdiphenyl durch Titration des Zinks mit Titriplex III⁷).

Einwaage 1.014 g; titriert 1.012 g (umgerechnet auf ZnPh₂).

3. Cadmiumdiphenyl: Apparatur und Arbeitsweise ist analog, wie bei Magnesiumdiphenyl beschrieben. Die Grignard-Lösung wird aus 12 g Magnesium, 350 ccm Äther und 78 g Brombenzol hergestellt. Zu dieser Grignard-Lösung gibt man unter Rühren durch den seitlichen Ansatz in Portionen das feingepulverte, wasserfreie Cadmiumbromid hinzu. Es tritt immer eine geringe Ausscheidung von freiem Cadmium auf. Ungeachtet dieser Abscheidung fügt man unter Rühren innerhalb 10 Min. zur Lösung 110 ccm gereinigtes und getrocknetes Dioxan. Nach Abkühlung der breiigen Reaktionsmasse wird diese in verschließbaren Zentrifugengläsern 30 Min. zentrifugiert. Die überstehende Lösung ist dann völlig klar und frei von Bromionen. Sie wird durch Ansaugen in einen Scheidetrichter gebracht und dann in das 2-Schenkelfrittengefäß übergeführt. Die Lösung wird zunächst in den linken Schenkel filtriert, dann entlüftet und das Lösungsmittel isotherm in einen Kolben der Hochvak.-Apparatur destilliert. Zum Schluß werden die letzten Spuren des Lösungsmittels unter Erwärmung des linken Schenkels auf 80° i. Hochvak. abgepumpt. Nach Aufkondensieren von 20 ccm Äther wird das rohe Cadmiumdiphenyl mit diesem durchgerührt, absitzen gelassen und die über den Kristallen stehende Mutterlauge in den rechten Schenkel filtriert. Nach Zurückdestillieren des Äthers in den linken Schenkel werden die Kristalle nochmals mit Äther gewaschen und dann abfiltriert. Nachdem das Lösungsmittel aus dem 2-Schenkelfrittengefäß isotherm herausdestilliert ist, wird das Cadmiumdiphenyl im linken Schenkel unter Abpumpen bei 80° getrocknet, anschließend das Gefäß mit Stickstoff gefüllt, und das mit dem Magnetrührer von der Wand losgeschlagene weiße Cadmiumdiphenyl in die Ampullen abgefüllt. Das so gewonnene Produkt wird nun in der bei Zinkdiphenyl beschriebenen Weise bei 125° einer Hochvakuumsublimation unterworfen (im Sublimationsgefäß der Abbild. 2 b). Während der Sublimation wird das Gefäß mit einem schwarzen Papier-schirm umgeben, um den Zutritt des direkten Tageslichtes zu vermeiden. Das Cadmiumdiphenyl scheidet sich am Einsatz F (Abbild. 2 b) in Form strahliger, rein weißer Nadeln ab. Nach dem Abfüllen in die Ampullen ist die Substanz, unter Stickstoff im Dunkeln aufbewahrt, ohne Anzeichen einer Zersetzung haltbar. Auch an der Luft reagiert das reine Cadmiumdiphenyl nur äußerst träge. Ausb. ungefähr 5 g.

Die Reinheitsprüfung des Cadmiumdiphenyls geschah durch Titration des Cadmiumgehaltes mit Titriplex III⁷.

Einwaage 0.937 g; titriert 0.938 g (umgerechnet auf CdPh₂).

4. Magnesiumdiäthyl: Die Darstellung erfolgt analog wie beim Magnesiumdiphenyl. Die Grignard-Verbindung wird aus 9.7 g Magnesium, 43.6 g Äthylbromid und 250 g Äther dargestellt. Nach dem Zutropfen von 43 ccm gereinigtem und getrocknetem Dioxan (innerhalb von 15 Min.) wird zentrifugiert und die nun klare und halogenfreie Lösung in den rechten Schenkel des 2-Schenkelfrittengefäßes gefüllt. Nachdem das Lösungsmittel isotherm an der Hochvak.-Apparatur abdestilliert ist, wobei zum Schluß der rechte Schenkel auf 100° erwärmt wird, kondensiert man soviel Äther in den rechten Schenkel, daß sich das Magnesiumdiäthyl darin bei Zimmertemperatur gerade löst. Die Lösung wird in den linken Schenkel filtriert. Durch Kühlen des rechten Schenkels werden bei gleichzeitigem Rühren im linken Schenkel $\frac{2}{3}$ des Äthers zurückdestilliert, wobei im linken Schenkel das Magnesiumdiäthyl ausfällt. Die überstehende Lösung wird sofort in den rechten Schenkel filtriert. Anschließend werden die Kristalle im linken Schenkel mit einigen ccm zurückkondensierten Äthers gewaschen. Nach dem isothermen Abdestillieren des Lösungsmittels aus dem 2-Schenkelfrittengefäß muß die Substanz im linken Schenkel gepulvert werden. Darauf wird der linke Schenkel des Gefäßes auf 170° erwärmt und der Äther des Magnesiumdiäthyl-ätherats i. Hochvak. abgepumpt (ungefähr 1 Stde.). Nach dem Füllen der Apparatur mit reinem Stickstoff wird die Substanz auf die Ampullen verteilt und diese abgeschmolzen. Reinheitsprüfung analog wie beim Magnesiumdiphenyl.

Einwaage 0.640 g; titriert 0.639 g (umgerechnet auf $Mg(C_2H_5)_2$).

5. Löslichkeitsbestimmungen: In das Zertrümmerungsgefäß Z der Abbild. 3 wird nach Evakuieren und anschließendem Füllen mit reinem Stickstoff eine angeritzte Ampulle mit der reinen metallorganischen Verbindung und ein Rührer m für magnetische Rührung gegeben und darauf wieder evakuiert. Nach Zertrümmerung der Ampulle mit Hilfe des Magnetrührers M wird das Gefäß an eine Hochvak.-Apparatur angesetzt und das betreffende Lösungsmittel isotherm aufkondensiert. Anschließend wird nach Füllen des Gefäßes mit Stickstoff und Auftauen des Lösungsmittels die Lösung auf 25° erwärmt, um die Substanz unter Rühren soweit als möglich in Lösung zu bringen. Darauf stellt man das Gefäß in ein durch einen Thermostaten auf 20° gehaltenes Bad G und röhrt von unten 10 Stdn. mit dem Magnetrührer M, da die untersuchten Verbindungen leicht übersättigte Lösungen bilden. Nach Absetzen der Kristalle wird mit einer Fortuna-Pipette eine bestimmte Menge der gesättigten Lösung abpipettiert, das Lösungsmittel verdampft, der Rückstand mit verd. Schwefelsäure zersetzt und das Metall mit Titriplex III titriert.

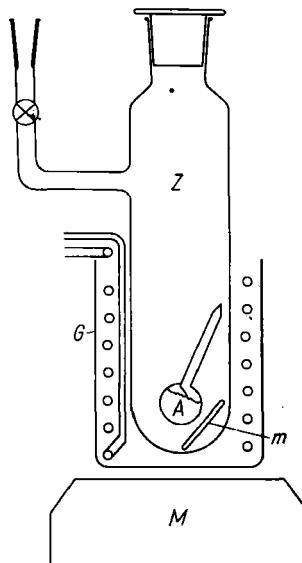


Abbildung 3. Apparatur zur Bestimmung der Löslichkeit metallorganischer Verbindungen

172. Hermann Stetter und Eberhardt Siehnhold: Eine neue Methode zur Darstellung langkettiger Carbonsäuren, XII. Mitteil.¹⁾: Notiz über die Herstellung langkettiger Carbonsäuren, ausgehend von aromatischen o-Halogen-carbonsäuren

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 19. April 1955)

Aus den durch Kondensation von Dihydroresorcin mit o-Brombenzoësäure und 2,5-Dibrom-terephthalsäure gebildeten Kondensationsprodukten konnten durch Säurespaltung 4-Oxo-5-[2-carboxy-phenyl]-pentan-carbonsäure-(1) und 5,5'-[2,5-Dicarboxy-p-phenyl]-bis-[4-oxo-pantan-carbonsäure-(1)] erhalten werden. Durch Wolff-Kishner-Reduktion dieser Ketosäuren bilden sich die entsprechenden carbonylfreien Carbonsäuren.

o-Brom-benzoësäure lässt sich in Gegenwart von Kupfersalzen mit den Alkali-Verbindungen von CH-aciden-Verbindungen wie Acetylacetone, Malonester und Acetessigester kondensieren²⁾. Mit dem Ziel der Synthese von Cannabinol, ist unter den gleichen Bedingungen 1-Amyl-cyclohexandion-(3,5) mit 2-Brom-4-methyl-benzoësäure kondensiert worden³⁾.

¹⁾ XI. Mitteil.: H. Stetter, Ch. Büntgen u. M. Coenen, Chem. Ber. 88, 77 [1955].

²⁾ R. H. Hurtley, J. chem. Soc. [London] 1929, 1870.

³⁾ R. Adams, J. Amer. chem. Soc. 62, 2197 [1940].