

GERHARD BÄHR und KARL-HEINZ THIELE

Metallorganische Innerkomplexe, III¹⁾BERYLLIUMORGANISCHE INNERKOMPLEXE VOM SPIRANTYP²⁾

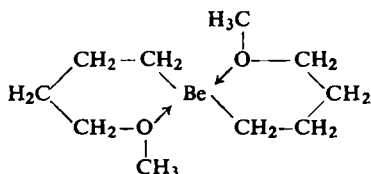
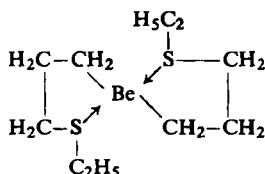
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 23. April 1957)

Frühere Untersuchungen über metallorganische Innerkomplexe werden auf das Beryllium ausgedehnt. Die (spiranartigen) Verbindungen *Beryllium-bis-[\delta-methoxy-butyl]* und *Beryllium-bis-[\gamma-äthylmercapto-propyl]* werden synthetisiert, als Innerkomplexe erwiesen und hinsichtlich ihrer Stabilität untersucht. Die Darstellung von *o*-Brombenzyl-äthylsulfid wird beschrieben.

A. ALLGEMEINER ÜBERBLICK

In den Berylliumdialkylen als „electron deficient“-Verbindungen³⁾ zeigt das Metallatom noch ausgeprägte Tendenz zu weiterer Koordination, der entweder durch Addition geeigneter (die Be—C-Bindung nicht spaltender) nucleophiler Liganden (Äther, Amine) oder — im freien Zustande — durch Assoziation entsprochen wird. Kennzeichnend für die Konkurrenz: Koordination—Assoziation sind u.a. die Schwierigkeiten bei dem Bemühen, völlig ätherfreies Berylliumdiäthyl aus diäthylätherischem Medium zu isolieren⁴⁾. In der Absicht, nach entsprechenden Erfolgen beim Aluminium, nun auch berylliumorganische Innerkomplexe zu synthetisieren, versuchten wir, durch Darbietung eines den Alkylgruppen in ringgünstiger Stellung eingebauten, koordinierbaren Atoms (O, S) die Koordinationslücke am Beryllium aufzufüllen und so zugleich die Eigenassoziation aufzuheben. Dies gelang zunächst bei *Beryllium-bis-[\delta-methoxy-butyl]* (I) und *-\gamma-äthylmercapto-propyl]* (II). Besonders II ist bemerk-

I. Schmp. 7,6–7,8°; Sdp.₄ 108°II. Schmp. 7–8°; Sdp.₂ 122–123°

kenswert, schlossen doch G. E. COATES und N. D. HUCK aus ihren Dampfdruckmessungen an Mischphasen aus Berylliumdimethyl bzw. -diäthyl mit Dimethylsulfid, daß die Dialkyle keinen Thioäther binden⁵⁾; offenbar vermögen hier die Koordinationskräfte die Assoziation nicht zu überwinden. Bei II hingegen tritt die durch Ring-

¹⁾ II. Mitteil.: G. BÄHR und G. E. MÜLLER, Chem. Ber. **88**, 1765 [1955].

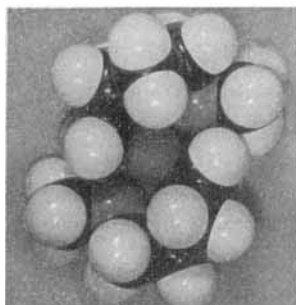
²⁾ Auszug aus der Dissertat. K.-H. THIELE, Univ. Greifswald 1957.

³⁾ G. E. COATES, An. Real. Soc. españ. Física Quim., Ser. B **46**, 417 [1950]; C. **1952**, 2315.

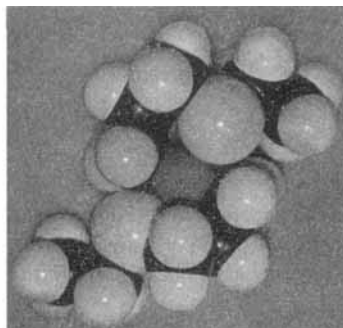
⁴⁾ J. GOUBEAU und B. RODEWALD, Z. anorg. allg. Chem. **258**, 162 [1949].

⁵⁾ J. chem. Soc. [London] **1952**, 4501. — Hiervon machen wir unter Anwendung von Dimethylsulfid als Grignardierungsmedium Gebrauch bei der Darstellung addendenfreier Berylliumdialkyle (unveröffentlicht).

bildung geförderte Koordination in den Vordergrund. Obwohl monomer, addiert Verbindung II auch keinen Diäthyläther, weil in ihr die für Beryllium charakteristische Viererkoordination bereits vorliegt⁶⁾; ebensowenig nimmt das gleichfalls monomere I Diäthyläther auf. Recht anschaulich wird die Einbettung des Berylliumatoms in die Ligandenhülle bei I und II durch STUART-BRIEGLER-Modelle⁷⁾ wiedergegeben (Abbild. 1 und 2). Mit derart in sich geschlossenem Molekelbau sind



Abbild. 1. Kalottenmodell von Beryllium-bis-[δ-methoxy-butyl]



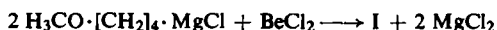
Abbild. 2. Kalottenmodell von Beryllium-bis-[γ-äthylmercapto-propyl]

die beobachteten Eigenschaften der Verbindungen bestens in Einklang: relativ niedrige, scharfe Siedepunkte, auffallende Temperaturbeständigkeit, fehlende Assoziation und eine im Vergleich mit einfachen Berylliumdialkylen merklich verringerte Reaktionsfähigkeit, z. B. gegen Luftsaurestoff.

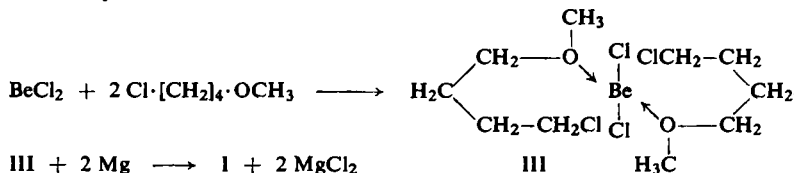
B. ZUR DARSTELLUNG DER BERYLLIUMORGANISCHEN INNERKOMPLEXE

Verbindung I wurde auf zwei Wegen erhalten:

1. Umsetzung der Grignard-Verbindung des 4-Chlorbutyl-methyläthers mit wasserfreiem Berylliumchlorid in Diäthyläther



2. Umsetzung des in stark exothermer Reaktion⁷⁾ aus 4-Chlorbutyl-methyläther und wasserfreiem Berylliumchlorid entstehenden „Vorkomplexes“ (III) mit Magnesium in Diäthyläther.

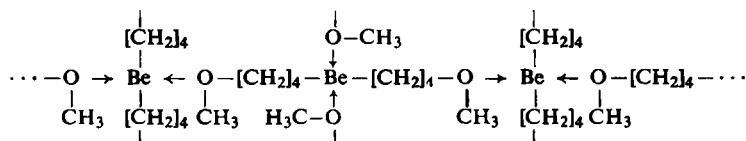


⁶⁾ Die (theoretisch mögliche) Spaltung in optische Isomere erscheint bei der Empfindlichkeit der Verbindungen gegen chemische Eingriffe und dem Fehlen funktioneller Gruppen vorläufig aussichtslos.

⁷⁾ Das Modell des Berylliumatoms mußten wir unter Zugrundelegung des (hier freilich nur angenähert zutreffenden) „tetraedrischen Standardradius“ für Beryllium selbst herstellen.

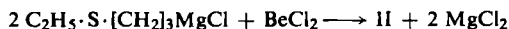
Die Ausbeute an reinem I betrug nach Weg 1. maximal 45% d. Th., nach 2. nur 22% — auf beiden Wegen erhaltene Verbindungen sind nach Analyse und Mischschmp. identisch.

Außer präparativen Schwierigkeiten kommen als prinzipielle Ursachen für die geringe Ausbeute Konkurrenzreaktionen durch das gleichfalls komplexbildende Magnesium in Betracht und, wie das Vorhandensein offenbar hochmolekularer, glasig erstarrender Destillationsrückstände (sauerstoffempfindliche, berylliumorganische Verbindungen!) zeigt, möglicherweise das Auftreten nichtringförmiger Koordinations-Polymerisate:



Die besonders geringe Ausbeute nach 2. ist durch unvollständige Umsetzung des Magnesiums mit dem Vorkomplex verursacht (Ersatz des Magnesiums durch Lithium lenkt die Reaktion in eine völlig andere Richtung²⁾).

Verbindung II war nur nach 1. zu gewinnen durch Umsetzung der Grignard-Verbindung des 3-Chlorpropyl-äthyl-sulfids mit wasserfreiem Berylliumchlorid in Dimethylsulfid oder Diäthyläther.



Da bei Anwendung von Diäthyläther als Reaktionsmedium mit dessen koordinativer Einwirkung auf die berylliumorganische Verbindung zu rechnen war, führten wir die Umsetzung anfänglich in Dimethylsulfid durch (Ausbeute an II etwa 35% d. Th.). Als sich aber die reine Verbindung gegen Diäthyläther indifferent erwies, benutzte man diesen als Reaktionsmedium, wodurch die Ausbeute auf über 60% anstieg; auch muß bemerkt werden, daß hier, entsprechend der geringen Tendenz offener Berylliumdialkyle zur Bindung von Thioäthern, keine koordinationspolymeren Destillationsrückstände auftraten.

In allen Fällen wurde nach beendeter Umsetzung dem Reaktionssystem Isooctan zugesetzt, das alle salzartigen Produkte filtrierbar fällte und nach Vertreiben des Äthers (bzw. Dimethylsulfids) die berylliumorganischen Verbindungen in Lösung hielt. Diese fraktionierte man nach Abdestillieren des Isooctans unter sorgfältig gereinigtem Stickstoff. — Soweit aus den substituierten Halogenalkylen mit Berylliumchlorid Vorkomplexe entstanden, verlief deren Bildung stets exotherm — Vorkomplex III konnte bei vorsichtigem Arbeiten kristallin erhalten und analysiert werden.

C. DIE EIGENSCHAFTEN DER BERYLLIUMORGANISCHEN INNERKOMPLEXE I UND II

Beide Verbindungen sind farblose, mit Isooctan, Äther oder Benzol unbegrenzt mischbare Flüssigkeiten, die, an Luft gebracht, rauchen, sich gelegentlich dabei entzünden und mit Wasser heftig verpuffen. Dennoch erscheinen sie im Vergleich mit niederen Berylliumdialkylen weniger reaktionsfähig. Sehr kennzeichnend für die Konstitution der Komplexe sind ihre relativ niedrigen Siedepunkte, wie besonders

ein Vergleich mit dem (assoziierten) Berylliumdiäthyl, dessen Formelgewicht viel kleiner ist, zeigt:

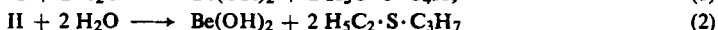
Vergleich der Siedepunkte von I bzw. II mit $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

	$\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	I	II
Mol.-Gew.	67.1	183.3	215.4
Sdp. ₄	93–95° ⁸⁾	108°	122–123°/2 Torr
Sdp. ₇₆₅		222–224°	220–225°/760 Torr ⁹⁾

Verbindung II ist thermisch so stabil, daß man sie ohne merkliche Zersetzungserscheinungen unter N_2 -Atmosphärendruck im Sieden erhalten kann! Beim Abkühlen auf -60 bis -80° erstarren I und II zunächst glasig, beginnen aber nach dem „Erwärmen“ auf -40 bis -30° zu kristallisieren. I schmilzt bei $+7.5$ – 7.8° ; II bei $+7$ – 8° . Diese physikalischen Eigenschaften weisen I und II unter den wenigen bislang bekannten berylliumorganischen Verbindungen eine Ausnahmestellung zu.

D. UNTERSUCHUNGEN ZUR KONSTITUTION

Nach sorgfältigen quantitativen Analysen wurde bei I und II in Benzol kryoskopisch¹⁰⁾ *einfaches Molekulargewicht* festgestellt. Um sicher zu sein, daß die eingeführten Gruppen unverändert am Beryllium gebunden sind, hydrolysierte man bei I nach Verdünnen gewogener Proben mit Mesitylen (Sdp. 165°), bei II nach Verdünnen mit dem höher siedenden 1-Methyl-naphthalin (Sdp. 240°) durch vorsichtigen Zusatz von Wasser:



Nach Zugabe von Natronlauge ($\text{Be}(\text{OH})_2 \rightarrow [\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-} \rightarrow$ wäßr. Phase) und Aufarbeiten der Mesitylen- bzw. 1-Methyl-naphthalin-Phase ließ sich die als Spaltprodukt vorliegende organische Komponente bei I als *Methyl-n-butyläther* (Sdp. 70° ¹¹⁾; Indifferenz gegen Natrium; C,H-Bestimmung), bei II als *Äthyl-propylsulfid* (Sdp. 115 – 117° ¹²⁾; Totalanalyse) identifizieren. Die isolierte Menge (jeweils Reinstfraktion) an Methyl-butyläther betrug 74 %, die an Äthyl-propylsulfid 73 % der nach Gleichung (1) bzw. (2) zu erwartenden; damit ist gezeigt, daß bei der Synthese von I und II Alkylgruppenverschiebungen nicht in Betracht zu ziehen sind.

Von besonderer Wichtigkeit war das Verhalten der monomeren Verbindungen I und II zu Diäthyläther als Kriterium für das Vorhandensein von Koordinationslücken am Beryllium. Dies prüften wir durch *Ätherabblasversuche*: Gewogene Proben von I bzw. II wurden mit hinreichenden Mengen Diäthyläther vermischt – wobei keine Wärmeabgabe auftrat –, dann leitete man bei Raumtemperatur reinsten Stick-

⁸⁾ G. SCHEIBE, F. BAUMGÄRTNER und M. GENZER, *Angew. Chem.* **67**, 512 [1955].

⁹⁾ Unter teilweiser Zersetzung.

¹⁰⁾ Kryoskopische Bestimmungen sind hier beweiskräftiger als ebullioskopische (Gefahr der Aufspaltung von Assoziaten bei höheren Temp.).

¹¹⁾ P. DOBRINER, *Liebigs Ann. Chem.* **243**, 3 [1888], gibt 70.3° an.

¹²⁾ D. STRÖMHOLM, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **33**, 830 [1900].

stoff durch die Mischungen. Selbst unter so milden Bedingungen war nach kurzer Zeit der zugesetzte Äther quantitativ entfernt (bei I unter Mitführung unerheblicher I-Mengen):

Ätherabblasversuche mit I und II

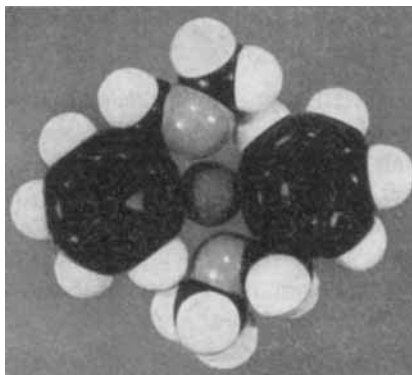
Verbindung	Einwaage g	Diäthyläther- zusatz ccm	Abblasdauer Stdn.	Auswaage g	Temp. °C	Gewichts- änderung %
I	2.898	2.5	2.5	2.887	20	-0.38
	1.816	3.0	1.5	1.811	20	-0.26
II ⁽¹³⁾	3.43	4.0	2	3.44	20	+0.29
	2.00	3.5	1.5	2.01	20	+0.5

Quantitative Analysen der Abblasrückstände ergaben die unveränderte Zusammensetzung der Einwaage, wobei der Gehalt an Beryllium (bei II auch der an Schwefel) entschied.

Nach den Ergebnissen der quantitativen Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und Hydrolyse, aus den relativen Siedepunktslagen sowie der Indifferenz gegen Diäthyläther halten wir es für erwiesen, daß in den Verbindungen I und II metallorganische Innerkomplexe, entsprechend den Formelbildern auf S. 1578, vorliegen.

Bei Versuchen mit anderen, formal durchaus zum Aufbau berylliumorganischer Innerkomplexe geeignet erscheinenden Organoresten gelangten wir zu der Erkenntnis, daß solche Reste infolge des kleinräumigen Berylliumatoms sterisch sehr genaue Bedingungen erfüllen

müssen. So gelang es uns trotz vieler Mühe und abgewandelter Methodik (z. B. Ersatz des Magnesiums durch Lithium) bisher nicht, folgende Organoreste mit Beryllium zu vereinigen⁽¹⁴⁾: γ -Methoxypropyl-; *o*-Methoxymethyl-phenyl-⁽¹⁵⁾; γ -Dimethylamino-propyl-; γ -Diäthylamino-propyl- (diese Gruppe liefert einen *aluminiumorganischen* Innerkomplex⁽¹⁶⁾). Die gewohnten Vorstellungen über spannungsfreie Fünfringe sind, bei Vorliegen benachbarter Ringglieder sehr unterschiedlicher Dimension, zu modifizieren. So zeigt schon das STUART-BRIEGLER-Modell des hypothetischen Beryllium-bis-[*o*-methoxymethyl-phenyls] (Abbild. 3) die sterische Hinderung und Unmöglichkeit der Ausbildung von Koordinations-Fünfringen — alle Versuche zur Darstellung dieser Verbindung schlugen bisher fehl.



Abbild. 3
Kalottenmodell des hypothetischen
Beryllium-bis-[*o*-methoxymethyl-phenyls]

⁽¹³⁾ Abblasversuche mit Dimethylsulfid sind hier im Hinblick auf die Ergebnisse von COATES und HUCK⁽⁵⁾ ohne Beweiskraft.

⁽¹⁴⁾ Bezüglich experimenteller Einzelheiten und ausführlicher Diskussion vgl. I. c.⁽²⁾.

⁽¹⁵⁾ Nach J. V. SUPNIEWSKY und R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. **48**, 516 [1926], ist *o*-Brombenzyl-methyläther nicht grignardierbar. Bei Anwendung von mit Joddampf bei ca. 200° aktiviertem Magnesium erhielten wir die Grignard-Verbindung in etwa 40% Ausb.

⁽¹⁶⁾ G. BÄHR und G. E. MÜLLER, Chem. Ber. **88**, 251 [1955].

Unsere Arbeiten auf diesem Gebiete werden fortgesetzt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. BEYER für die Überlassung der Stuart-Briegleb-Kalotten, Herrn H. BIELING für wertvolle analytische Hilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Arbeitstechnik lehnte sich im allgemeinen an die zur Synthese und Analyse aluminiumorganischer Innerkomplexe entwickelte^{16,1)} an; als Schutzgas für die gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit enorm empfindlichen berylliumorganischen Verbindungen benutzten wir Lampenstickstoff, der noch einen MEYER-RONGE-Turm mit Aktivkupfer und ein Trocknungsaggregat passierte. Alle Glas- bzw. Quarzteile der Apparaturen wurden im Stickstoffstrom sorgfältig ausgeheizt und darin erkalten gelassen.

1. *Beryllium-bis-[δ -methoxy-butyl]* (I): Ausgangsstoffe: Wasserfreies *Berylliumchlorid* stellten wir anfänglich durch Chlorieren eines Berylliumoxyd/Kohlenstoff-Gemisches her¹⁷⁾, bedienten uns aber, nachdem reines Metall zur Verfügung stand, des alten WÖHLERSchen Verfahrens der direkten Metallchlorierung¹⁸⁾. Grobgepulvertes, reines Beryllium wurde in einer ganz aus Quarzglas gefertigten Apparatur im Chlorstrom auf 400–500° erhitzt; gleichzeitiges Durchleiten eines langsamen Stickstoffstromes mäßigte die Reaktion und ließ das Berylliumchlorid sehr gleichmäßig in die Quarzvorlage, die gegen das Eindringen von Feuchtigkeit durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure geschützt war, absublimieren. Weiße, verfilzte, sehr hygroskopische Nadeln; maximale Ausb. 85% d. Th.

1-Chlor-4-methoxy-butan gewannen wir, wie früher beschrieben¹⁶⁾; vor der Verwendung wurde es analysiert.

$C_5H_{11}OCl$ (122.6) Ber. C 49.00 H 9.05 Cl 28.93 Gef. C 49.06 H 9.05 Cl 28.87

a) *Darstellung von I über die Grignard-Verbindung*: Im Dreihalskolben (mit Rührwerk, Rückflußkühler, Tropftrichter und Schutzgaseinleitung) gab man unter Stickstoff 100 g *1-Chlor-4-methoxy-butan* tropfenweise zu 23 g vorher durch trockenes Erhitzen mit Jod aktiviertem, ätherbedecktem Magnesium. Nach Verbrauch des Magnesiums wurde unter kräftigem Rühren die äther. Lösung von 27 g wasserfreiem *Berylliumchlorid* zugegeben (molarer Überschuß an Grignard-Verbindung ca. 20%), worauf Magnesiumchlorid ausfiel. Nach 2stdg. Erwärmen (Wasserbad) fällte man durch Zusatz von 400–500 ccm reinem Isooctan überschüssige Grignard-Verbindung, Magnesium- und unumgesetztes Berylliumchlorid aus, destillierte unter dauerndem Rühren den Äther über eine kleine Kolonne ab und filtrierte die Isooctanlösung durch ein Frittenrohr. Der Salzschlamm wurde mit weiteren 200 ccm Isooctan nachgewaschen, danach das Isooctan aus stickstoffgefüllter Apparatur abdestilliert (Temp. des Paraffinbades bis 140°). I blieb als farbloses, leicht getrübbtes Öl zurück, das i. Vak. fraktioniert wurde. Ohne nennenswerten Vor- und Nachlauf erhielt man bei 108°/4 Torr 28 g (45% d. Th., bezogen auf eingesetztes $BeCl_2$) reines I. Im Rückstand befand sich wenig nichtflüchtige, zähflüssige, offenbar polymere berylliumorganische Substanz.

Quantitative Bestimmungen von Kohlenstoff und Wasserstoff wurden nach früher eingehend beschriebenem Verfahren¹⁶⁾ durchgeführt; zur Berylliumbestimmung beschickte man dünnwandige Glaskugeln unter Stickstoff in der Abfüllvorrichtung¹⁶⁾ mit Einwaagen, zerdrückte die Kugeln unter reinstem Benzol und solvolysierte durch tropfenweise Zugabe von absol. Alkohol. Nach Lösen des Berylliumäthylates in 25 ccm 20-proz. Salzsäure wurde die organische Schicht auf dem Sandbad restlos verdampft, die wäßrige von Glassplittern in

¹⁷⁾ TH. JOHANNSEN und O. HÖNIGSCHMID, Z. anorg. allg. Chem. **253**, 228 [1947].

¹⁸⁾ Poggendorfs Ann. **13**, 579 [1828].

eine gewogene Platinschale abfiltriert, vorsichtig abgeraucht, bei 1000° zu Berylliumoxyd verglüht und kalt ausgewogen.

$C_{10}H_{22}O_2Be$ (183.3) Ber. C 65.52 H 12.10 Be 4.92
Gef. C 65.16, 65.52 H 12.09, 11.93 Be 4.94, 4.87

Molekulargewichtsbestimmungen erforderten die gleiche Technik, wie in ¹⁶⁾ beschrieben.

Mol.-Gew. (kryoskop. i. Benzol): 182.3, 185.8

Hydrolyse: 5.30 g *I* füllte man unter Stickstoff in einen kleinen Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler ein, verdünnte mit 30–40 ccm reinem Mesitylen und kühlte mit Eis. Langsam ließ man ausgekochtes dest. Wasser zutropfen (lebhaftes Umsetzung!), löste das Berylliumhydroxydgel sodann durch 10 ccm 10-proz. Natronlauge, trennte die Mesitylschicht ab, trocknete mit Natriumsulfat und destillierte über eine kleine Vigreux-Kolonne. Der bei 69° übergehende *Methyl-n-butyläther* wurde mit Natrium getrocknet und zwischen 70 und 71° fraktioniert. Ausb. 3.78 g (74.2% d. Th.).

$C_5H_{12}O$ (88.2) Ber. C 68.13 H 13.74 Gef. C 67.90, 67.85 H 13.55, 13.52

Ätherabblasversuche: Zur Ausführungsart der Abblasversuche vgl. ¹⁶⁾; die quantitativen Ergebnisse wurden bereits auf S. 1582 zusammengestellt. Gegen Ende der Versuche war stets starkes Schäumen des Absperr-Paraffinöls beim fortgesetzten Durchleiten von Stickstoff zu bemerken. Die Analyse des Abblasrückstandes gab Werte für unverändertes *I*:

$C_{10}H_{22}O_2Be$ (183.3) Ber. C 65.52 H 12.10 Be 4.92
Gef. C 64.98, 64.86 H 12.00, 11.98 Be 4.97, 4.94

b) *Darstellung von I über den Vorkomplex III:* Isolierung von *Berylliumchlorid-bis-[4-chlor-butyl-methylätherat]* (*III*). 4.5 g reines *Berylliumchlorid* versetzte man in einem kleinen, wie üblich armierten Dreihalskolben unter anfänglicher Eiskühlung tropfenweise mit 12.5 g *1-Chlor-4-methoxy-butan*, filtrierte die zähflüssige Schmelze durch eine G4-Fritte (Calciumchloridrohr aufgesetzt) und kühlte mit Eis-Kochsalz-Gemisch. Die farblosen Stäbchen von *III* wurden nur scharf abgesaugt, nicht gewaschen; Luftfeuchtigkeit hydrolysierte sie alsbald.

$BeCl_2 \cdot 2C_5H_{11}OCl$ (325.1) Ber. C 36.94 Cl 43.62 Gef. C 37.19, 37.32 Cl 43.35

Unter Eiskühlung gab man 80 g *1-Chlor-4-methoxy-butan* tropfenweise zu 23.5 g festem, wasserfreiem *Berylliumchlorid* — das entstehende Ätherat erstarrte bald kristallinisch und wurde zu 18 g frisch aktivierten, ätherbedeckten Magnesiumspänen unter Stickstoff mittels eines „Föns“ hinzugeschmolzen. Die sehr ruhige Umsetzung wurde durch 3stdg. Kochen (Wasserbad) fortgeführt, blieb aber unvollständig. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter a) beschrieben. Ausb. 12 g (22% d. Th.) reines *I* vom Sdp._{2.5} 98–100°.

$C_{10}H_{22}O_2Be$ (183.3) Ber. C 65.52 H 12.10 Be 4.92
Gef. C 65.58, 65.43 H 12.09, 12.10 Be 4.93, 4.93

2. *Beryllium-bis-[γ-äthylmercapto-propyl]* (*II*): Das erforderliche 3-Äthylmercapto-propylchlorid erhielt man nach einer früheren Vorschrift¹⁶⁾. Die Magnesiumspäne wurden mit einigen Körnchen Jod unter fortgesetztem Schütteln in einem Kolben erhitzt, bis alles freie Jod entwichen war. — Zu 23 g aktivierten, mit wenig Äther bedeckten Magnesiumspänen gab man 125 g 3-Äthylmercapto-propylchlorid tropfenweise zu und leitete die Reaktion durch schwaches Erwärmen ein. Nach beendeter Zugabe des Thioäthers wurde 3–4 Stdn. gekocht und portionsweise etwas Äther nachgegeben. Unter kräftigem Rühren ließ man innerhalb einiger Minuten das Ätherat von 29.5 g *Berylliumchlorid*, in wenig Äther gelöst, zutropfen, wartete aber jedesmal die Verteilung der Reaktionswärme ab. Nach ½stdg. Erwärmen gab man 400 ccm Isooctan zu, rührte gut durch und saugte vom Salzurückstand ab. Der Äther wurde über eine Kolonne abdestilliert, die Lösung erneut filtriert, dann das Isooctan über

eine Widmer-Spirale abdestilliert (Heizbadtemp. 135°). Das Reaktionsprodukt fraktionierte man aus einem 100-ccm-Kölbchen i. Vak. Nach vorsichtigem Evakuieren, wobei Isooctanreste entwichen, folgte zwischen 40 und 60°/ 1–2 Torr wenig unumgesetzter Chlorthioäther, sodann bei 122–123°/2 Torr Verbindung *II*. Ausb. 49 g (62% d. Th., bezogen auf BeCl₂).

C₁₀H₂₂S₂Be (215.4) Ber. C 55.75 H 10.29 S 29.77 Be 4.19
Gef. C 55.81, 55.89 H 10.26, 10.15 S 29.67, 29.61 Be 4.16

Mol.-Gew. (kryoskop. i. Benzol): 209.3, 207.1

Hydrolyse: Die Hydrolyse wurde mit 9.2 g *II*, wie bei I beschrieben, nach Verdünnen mit 40 ccm 1-Methyl-naphthalin vorgenommen. Die organische Schicht, nach dem Abheben mit Calciumchlorid getrocknet und über eine kleine Vigreux-Kolonnen destilliert, lieferte zwischen 116 und 119° Äthyl-*n*-propylsulfid, das mit Natrium getrocknet und vor der Analyse nochmals fraktioniert wurde. Ausb. 6.5 g (73% d. Th.), Sdp. 118°.

C₅H₁₂S (104.2) Ber. C 57.63 H 11.61 S 30.77 Gef. C 57.65 H 11.57 S 30.58

Ätherabblasversuche: Die Ausführung erfolgte wie bei I; die quantitativen Ergebnisse finden sich auf S. 1582. Der Abblasrückstand erwies sich als unverändertes Einwaagegut:

C₁₀H₂₂S₂Be (215.4) Ber. C 55.75 H 10.29 Be 4.19 Gef. C 56.28 H 10.29 Be 4.13

3. [*3-Chlor-propyl*]-dimethylamin: In Vereinfachung der Vorschrift von A. MARXER¹⁹⁾ wurden in eine bei Raumtemp. gehaltene Lösung von 2 Mol *1-Chlor-3-brom-propan* in 300 ccm Äther 180 g (4 Mol) gut getrocknetes Dimethylamin unter dessen Eigendampfdruck eindestilliert. Durch die Verdunstungskälte sank die Temp. rasch auf den Sdp. desamins (7°) ab, was einen sehr gleichmäßigen Gasstrom gewährleistete. Man überließ das Reaktionsgemisch 2 Stdn. sich selbst, erwärmte noch 1 Stde. auf dem Wasserbad und arbeitete wie üblich¹⁹⁾ auf. Ausb. 116 g (48% d. Th.).

C₅H₁₂NCI (121.6) Ber. C 49.38 H 9.95 Gef. C 49.46 H 9.92

Es gelang nicht, aus dem Amin durch Grignardieren und nachfolgende Einwirkung von Berylliumchlorid in Äther eine berylliumorganische Verbindung zu erhalten.

4. *o*-Brombenzyl-äthylsulfid: a) Zur Lösung von 74 g (1.2 Mol) Äthylmercaptan in 500 ccm Äther gab man die berechnete Menge Natrium. Nach 5–6 stdg. Rühren war die Bildung des Mercaptids vollständig. Man fügte 250 g (1 Mol) *o*-Brombenzylbromid²⁰⁾ zu und beendete die Umsetzung durch 1stdg. Erwärmen. Zugewetztes Wasser löste das entstandene Natriumbromid; die äther. Schicht lieferte nach Trocknung, Abdestillieren des Äthers und Destillation i. Vak. 186 g (80.5% d. Th.) *o*-Brombenzyl-äthylsulfid vom Sdp._{3,5} 118–119°, Sdp.₇₆₀ 276° (Zers.).

b) 74 g Äthylmercaptan löste man in der äquivalenten Menge Natronlauge unter Zusatz von 300 ccm Äthanol und fügte 250 g *o*-Brombenzylbromid zu; die lebhaftere Umsetzung brachte den Alkohol zum Sieden. Die Weiterverarbeitung geschah wie unter a). Ausb. 212 g (91.7% d. Th.). Das nach a) oder b) erhaltene Produkt hielt oft etwas *o*-Brombenzylbromid hartnäckig fest, wovon es durch 1stdg. Kochen mit 20-proz. Natronlauge befreit wurde.

C₉H₁₁BrS (231.2) Ber. C 46.76 H 4.80 Br 34.57 S 13.87
Gef. C 46.47 H 4.67 Br 34.61 S 13.93

o-Brombenzyl-äthylsulfid war mit aktiviertem Magnesium weder in Diäthyläther noch in Dibutyläther (Sdp. 140°) zu grignardieren, auch nicht in einer Mitführungsreaktion. Lithium reagierte bis 140° nicht mit dem gebromten Thioäther, bei höheren Temp. erfolgte völlige

¹⁹⁾ Helv. chim. Acta 24, Sond. Nr. 209 E [1941].

²⁰⁾ J. KENNER und J. WILSON, J. chem. Soc. [London] 1927, 1110.

Zersetzung unter Schwarzfärbung. Selbst Natrium zeigte in siedendem Äther oder Benzol kein Anzeichen einer Reaktion.

Alle Schwefelbestimmungen wurden nach GROTE-KREKELER ausgeführt.

FRITZ MICHEEL und DIETRICH NOFFZ *)

UMSETZUNGEN VON 3-NITRO-4-FLUOR-BENZALDEHYD MIT AMINOSÄUREN

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 23. April 1957)

3-Nitro-4-fluor-benzaldehyd wird hergestellt. Er setzt sich mit Aminosäuren leicht zu *N*-[2-Nitro-4-formyl-phenyl]-aminosäuren um.

Die Umsetzung des 1-Fluor-2,4-dinitro-benzols (Reaktion von Sanger) beruht auf dem Einfluß der Nitrogruppen auf die Reaktionsfähigkeit des Fluors (mesomerer Effekt). Früher wurde gezeigt, daß eine der Nitrogruppen durch eine Carboxyl- oder Carboxy-alkyl-Gruppe¹⁾ oder durch eine Sulfogruppe²⁾ ersetzt sein kann, und daß diese Fluorverbindungen sich analog mit Aminosäuren und Aminen umsetzen. Wir haben den 3-Nitro-4-fluor-benzaldehyd (I) hergestellt und gefunden, daß sich dieser gut und mit hohen Ausbeuten unter Abspaltung von Fluorwasserstoff mit Aminosäuren zu den betreffenden *N*-[2-Nitro-4-formyl-phenyl]-aminosäuren umsetzen läßt. Wie in einer folgenden Arbeit (mit W. BUSSE) gezeigt wird, kann auch die Fluor-trimesinsäure (1-Fluor-benzol-tricarbonsäure-(2,4,6)) für sich oder als Ester leicht mit Aminen und Aminosäuren umgesetzt werden. Dort wird auf den Reaktionsmechanismus eingegangen. Wir stellten I aus *p*-Fluor-toluol über den *p*-Fluor-benzaldehyd³⁾ her. Letzterer läßt sich in hoher Ausbeute zu I nitrieren. Im Gegensatz zum *p*-Fluor-benzaldehyd ist I (Schmp. 46°) gegen Autoxydation recht unempfindlich. I gibt bei der Behandlung mit konz. Ammoniak den schon bekannten 3-Nitro-4-amino-benzaldehyd (II)⁴⁾. Schon daraus geht die große Reaktionsfähigkeit des Fluors hervor. Mit Alkali entsteht 3-Nitro-4-hydroxy-benzaldehyd (III). Von Interesse sind die Umsetzungsprodukte mit Aminosäuren, von denen die mit Glykokoll (IV), DL-Alanin (V), L-Serin (VI) und L-Histidin (VII) in guten Ausbeuten unter den üblichen Bedingungen¹⁾ kristallin erhalten werden. DL-Lysin bildet wie L-Histidin ein Bis-Produkt (VIII).

*) Aus der Dissertation D. NOFFZ, Münster (Westf.), 1954.

1) F. MICHEEL und K. WEICHBRODT, Angew. Chem. **64**, 397 [1952]; Chem. Ber. **88**, 468 [1955].

2) F. MICHEEL, K. WEICHBRODT und J. PLENIKOWSKI, Liebigs Ann. Chem. **581**, 238 [1953].

3) I. J. RINKES, Chem. Weekbl. **16**, 206 [1919]; C. **1919** I, 821.

4) P. COHN und L. SPRINGER, Mh. Chem. **24**, 92 [1903].