

und 10 Min. in der Kälte gerührt. Man gibt 0.2 mMol Harnstoff, gelöst in 1 ccm Wasser, zu, bringt das Gemisch unter weiterem Rühren auf Raumtemperatur, verdünnt mit 6 ccm Wasser und erwärmt 10 Min. auf 80°. Der gelbliche Niederschlag wird nach dem Erkalten abgesaugt und erweist sich papierchromatographisch (System A und B¹⁾) und — nach Sublimation bei 2×10^{-2} Torr — auch infrarotspektroskopisch sowie nach Schmp. (211–213°) und Misch-Schmp. (214–216°) als identisch mit *Östradiol-17-monoacetat*.

RANDOLPH RIEMSCHEIDER und HORST-GÜNTER KASSAHN

Manganorganische Verbindungen, III ¹⁾

Substitutionsprodukte des Methyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls

Aus der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem²⁾

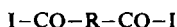
(Eingegangen am 12. März 1959)

Herstellung und Eigenschaften 15 weiterer Substitutionsprodukte des Methyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls werden beschrieben.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über manganorganische Verbindungen haben wir weitere Substitutionsprodukte des [Methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyls (I) hergestellt. Die in der Tabelle zusammengestellten Verbindungen sind aus I mittels Friedel-Crafts'scher Reaktion und durch weitere Umsetzung der Acyl-I-Verbindungen erhalten worden.



Zwei Moleküle I lassen sich durch Umsetzung mit Diacylchloriden, wie z. B. Adipinsäuredichlorid oder Terephthalsäuredichlorid, zu den Verbindungen



verknüpfen: Tab., lfd. Nr. 5 und 6.

Acyl-I-Verbindungen lassen sich durch normale Grignardierung in die erwarteten Carbinole (Tab., lfd. Nr. 7, 9, 11, 13) und diese unter Wasserabspaltung in ungesättigte Verbindungen überführen: Tab., lfd. Nr. 8, 10 und 12.

Das durch Umsetzung von Acetyl-I mit Phenylmagnesiumbromid erhaltene Carbinol erwies sich als identisch mit dem aus dem niedrigschmelzenden Benzoyl-I und Methylmagnesiumjodid synthetisierten. Die aus dem hochschmelzenden Benzoyl-I und Methylmagnesiumjodid dargestellte Verbindung ließ sich bisher nicht in dem aus Acetyl-I und Phenylmagnesiumbromid erhaltenen Reaktionsprodukt nachweisen: Tab., lfd. Nr. 11.

¹⁾ II. Mitteil.: R. RIEMSCHEIDER und H.-G. KASSAHN, Z. Naturforsch. **14b**, 348 [1959].

²⁾ Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. RIEMSCHEIDER, Berlin-Charlottenburg⁹, Bolivarallee 8.

Übersicht über die hergestellten Verbindungen

Nr.	Erhaltene Verbindung	Summenformel	Mol.-Gew.	Sdp./Torr (Schmp.)
1	$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} - \text{I}^{1)}$	$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{Mn}$	260.1	111 – 113°/0.7
2	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} - \text{I}^{1)}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Mn}$	322.2	a) 120 – 121° ³⁾ b) 57 – 58.5°
3	$(p)\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} - \text{I}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ClO}_4\text{Mn}$	356.6	a) 92 – 93° b) 72 – 73°
4	$\text{H}_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO} - \text{I}$	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{Mn}$	272.1	128 – 130°/1.0
5	$\text{I} - \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CO} - \text{I}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{Mn}_2$	546.3	a) 79 – 81° b) 149 – 151.5°
6	$\text{I} - \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} - \text{I}$	$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{Mn}_2$	566.2	a) 151 – 152° b) 157 – 159° c) 199 – 201°
7	$\text{HO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{I}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Mn}$	276.1	113 – 114°/1.0
8	$\text{H}_2\text{C} : \text{C}(\text{CH}_3) - \text{I}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Mn}$	258.1	88.5°/0.6
9	$\text{HO} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{I} \\ \searrow \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Mn}$	290.2	129 – 130°/1.7
10	$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) - \text{I}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Mn}$	272.2	103°/0.8
11	$\text{HO} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{I} \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Mn}$	338.2	a) 70 – 71.5° ⁴⁾ b) 182 – 183°/2.8 ⁵⁾
12	$\text{H}_2\text{C} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{I}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Mn}$	320.2	128°/0.4 ⁶⁾
13	$\text{HO} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 - \text{I}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Mn}$	400.3	119.5 – 121.5°

Es sei darauf hingewiesen, daß während der Anfertigung dieses Manuskriptes weitere Veröffentlichungen über die Acylierung und Alkylierung von I und I-Derivaten mittels der Friedel-Crafts'schen Reaktion erschienen sind, die unabhängig von unseren Arbeiten durchgeführt wurden^{7,8,9)}. Mit den l. c.⁹⁾ genannten Autoren haben wir Manuskripte ausgetauscht und den Verlauf der weiteren Untersuchungen im gegenseitigen Einvernehmen abgestimmt.

³⁾ Sämtliche Schmelzpunkte wurden mit Hilfe der Kofler-Schmelzpunktsapparatur bestimmt.

⁴⁾ Aus Benzoyl-I vom Schmp. 120 – 121° und Methylmagnesiumjodid.

⁵⁾ Aus Benzoyl-I vom Schmp. 57 – 58.5° und Methylmagnesiumjodid bzw. aus Acetyl-I und Phenylmagnesiumbromid.

⁶⁾ Durch Dehydratisierung des auf verschiedenen Wegen⁵⁾ hergestellten Carbinols der lfd. Nr. 11.

⁷⁾ F. A. COTTON und I. R. LETO, Chem. and Ind. 42, 1368 [1958].

⁸⁾ E. Ö. FISCHER und K. PLESZKE, Chem. Ber. 91, 2719 [1958].

⁹⁾ Privatmitteilung von W. B. LIGETT und Publikation von J. KOZIKOWSKI, R. E. MAGINN und M. S. KLOVE, J. Amer. chem. Soc. 81, 2995 [1959].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Das verwendete [Methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl¹⁾ (I) wurde vor der Umsetzung jeweils i. Vak. bei 10 Torr unter N₂-Schutz destilliert; gelbes Öl vom Sdp. 102°; n_D^{20} : 1.588, n_D^{30} : 1.583; d_4^{20} : 1.3884. — Weitere Siedepunkte von I sind: 233°/760 Torr, 160°/100 Torr, 61°/1.0 Torr, 56°/0.55 Torr.

Acyl-I-Verbindungen

Umsetzung von I mit Benzoylchlorid: Unter Rühren und Erhitzen auf dem Wasserbad läßt man zu 25 g (0.19 Mol) Aluminiumchlorid in 35 ccm Schwefelkohlenstoff eine Lösung von 32.5 g (0.15 Mol) I und 25 g (0.18 Mol) Benzoylchlorid in 80 ccm Schwefelkohlenstoff tropfen und erhitzt dann noch weitere 2 Stdn. unter Rühren zum Sieden. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird aufgearbeitet wie bei der Acetylierung von I¹⁾. Das ölige Produkt kristallisiert beim Abkühlen aus Benzol und ergibt nach fraktionierter Kristallisation aus Ligroin die beiden Isomeren vom Schmp. 120–121° und 57–58.5°. Das hochschmelzende Produkt ist in Ligroin schwerer löslich; es kristallisiert in feinen, zu Büscheln zusammengeballten Nadeln.

a) Schmp. 120–121°, Ausb.: 22.7 g (47.3% d. Th.),

b) Schmp. 57–58.5°, Ausb.: 15.4 g (32.2% d. Th.).

$C_{16}H_{11}O_4Mn$ (322.2) Ber. C 59.64 H 3.44 Mn 17.05

Zu a) Gef. C 59.60 H 3.40 Mn 17.24

Zu b) Gef. C 59.60 H 3.60 Mn 17.10

Umsetzung von I mit p-Chlor-benzoylchlorid: 13.3 g (0.1 Mol) Aluminiumchlorid in 35 ccm Schwefelkohlenstoff werden innerhalb 1/2 Sde. unter Rühren und Erhitzen mit einer Lösung von 15.3 g (0.07 Mol) I und 14.9 g (0.085 Mol) p-Chlor-benzoylchlorid in 65 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt. Man erhitzt dann noch 3 Stdn. unter anhaltendem Rühren und destilliert anschließend das Lösungsmittel ab. Die zurückbleibende dunkelrote, feste Zwischenverbindung wird mit Eis und konz. Salzsäure unter Rühren zersetzt. Nach weiterer Aufarbeitung in bereits beschriebener Weise werden 18 g (72.2% d. Th.) des Isomerengemisches erhalten, das durch wiederholtes Umkristallisieren aus Ligroin getrennt wird. In Übereinstimmung mit den Benzoyl-I-Verbindungen ist auch hier das hochschmelzende Produkt das in Ligroin schwerer lösliche.

a) Schmp. 92–93° (gelbe Kristalle), Ausb.: 9.6 g (38.5% d. Th.),

b) Schmp. 72–73° (gelbe Nadeln), Ausb.: 6.5 g (26% d. Th.).

$C_{16}H_{10}ClO_4Mn$ (356.6) Ber. C 53.88 H 2.83 Mn 15.40

Zu a) Gef. C 53.90 H 3.10 Mn 15.20

Zu b) Gef. C 53.70 H 2.80 Mn 15.50

Umsetzung von I mit β -Chlor-propionylchlorid: Zu 15 g (0.11 Mol) Aluminiumchlorid in 50 ccm Schwefelkohlenstoff läßt man innerhalb 1/2 Sde. bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von 15 g (0.07 Mol) I und 11 g (0.09 Mol) β -Chlor-propionylchlorid in 110 ccm Schwefelkohlenstoff zutropfen, erhitzt unter weiterem Rühren noch 2 Stdn. zum Sieden und zersetzt nach dem Abkühlen und Dekantieren des Schwefelkohlenstoffs mit 200 g Eis. Nach üblicher Aufarbeitung und Destillation i. Vak. werden 11 g eines gelben Öls vom Sdp. 152°/1.2 Torr erhalten. Eine nochmalige Destillation ergibt folgende Fraktionen:

1.5 g vom Sdp. 114–120°/1.0 Torr, 1.0 g vom Sdp. 132–140°/1.0 Torr,

4.0 g vom Sdp. 128–130°/1.0 Torr, 2.0 g vom Sdp. 140–143°/1.0 Torr.

Die bei 128–130° übergehende Fraktion ergab CH-Werte, die nicht für die erwartete β -Chlorpropionylverbindung $C_{12}H_{10}ClO_4Mn$ zutreffen, sondern vielmehr für das aus ihr durch

HCl-Abspaltung entstandene Produkt $C_{12}H_9O_4Mn$, in dem qualitativ kein Chlor nachgewiesen werden konnte. n_D^{20} : 1.6095.

$C_{12}H_9O_4Mn$ (272.1) Ber. C 52.9 H 3.33 Mn 20.19 Gef. C 52.3 H 3.60 Mn 20.00

Umsetzung von I mit Adipinsäuredichlorid: Eine Lösung von 19.6 g (0.09 Mol) *I* und 8.2 g (0.045 Mol) *Adipinsäuredichlorid* in 80 ccm Schwefelkohlenstoff wird innerhalb von 30 Min. unter Rühren bei Raumtemperatur zu 15.6 g (0.12 Mol) Aluminiumchlorid in 45 ccm Schwefelkohlenstoff gegeben. Anschließend erhitzt man noch 2 Stdn. unter weiterem Rühren zum Sieden und zersetzt nach dem Abkühlen und Dekantieren des Schwefelkohlenstoffs mit 100 g Eis. Nach dem Aufarbeiten in gewohnter Weise werden neben 7.8 g *I* und 2.8 g Adipinsäure 6.8 g (46% d. Th.) des Isomerengemisches erhalten, hieraus durch weitere fraktionierte Kristallisation:

- a) gelbe Kristalle vom Schmp. 79–81°,
- b) gelbgrüne Kristalle vom Schmp. 149–151.5°.

$C_{24}H_{20}O_8Mn_2$ (546.3) Ber. C 52.77 H 3.69 Mn 20.11

Zu a) Gef. C 53.10 H 3.90 Mn 20.10

Zu b) Gef. C 52.70 H 3.80 Mn 20.60

Umsetzung von I mit Terephthalsäuredichlorid: Man übergießt 17.5 g (0.13 Mol) Aluminiumchlorid und 10 g (0.05 Mol) *Terephthalsäuredichlorid* mit 80 ccm Schwefelkohlenstoff und läßt unter Rühren und Erhitzen des Lösungsmittels zum Sieden im Verlauf $\frac{1}{2}$ Stde. 22 g (0.1 Mol) *I* in 20 ccm Schwefelkohlenstoff zutropfen. Es wird dann noch 2 Stdn. unter Rühren erhitzt und nach darauffolgendem Abkühlen und Abdestillieren des Lösungsmittels mit Eiswasser zersetzt. Die übliche Aufarbeitung und mehrfaches fraktioniertes Umkristallisieren ergeben:

- a) gelbe Kristalle vom Schmp. 151–152°,
- b) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 157–159°,
- c) gelbe Kristalle vom Schmp. 199–201°.

$C_{26}H_{16}O_8Mn_2$ (566.2) Ber. C 55.15 H 2.85 Mn 19.40

Zu a) Gef. C 55.60 H 3.30 Mn 19.70

Zu b) Gef. C 55.30 H 3.00 Mn 19.00

Zu c) Gef. C 55.60 H 3.00 Mn 19.50

Umsetzung von I mit Bernsteinsäuredichlorid:* In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer, Tropftrichter und N_2 -Einleitungsansatz wurden 25 g (0.19 Mol) Aluminiumchlorid in 30 ccm Schwefelkohlenstoff nach Verdrängen des Luftsauerstoffs aus dem Reaktionsgefäß unter Rühren und Erhitzen des Lösungsmittels zum Sieden im N_2 -Gegenstrom innerhalb von 30 Min. mit einer Lösung von 32.7 g (0.15 Mol) *I* und 12.5 g (0.08 Mol) *Bernsteinsäuredichlorid* in 70 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt. Der unter kräftiger Chlorwasserstoffentwicklung entstandene dunkelrote Kolbeninhalt wurde noch eine weitere Stde. unter Rühren am Rückflußkühler erhitzt und nach Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs und Kühlen mit 150 g gestoßenem Eis und 15 ccm konz. Salzsäure vorsichtig zersetzt, wobei sich ein grünes Öl abschied, das in etwa 300 ccm Benzol aufgenommen, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet wurde. Das nach dem Einengen der Benzollösung im Vakuum unter Stickstoff erhaltene bräunlichgrüne, viskose Öl (35 g) wurde i. Hochvakuum unter N_2 -Schutz destilliert und ergab neben 6.4 g *I* folgende Fraktionen: 1.4 g rotbraunes Öl, Sdp. 68–69°/0.8 Torr; n_D^{20} : 1.5810, 2.8 g rotbraunes Öl, Sdp. 125–126°/1.0 Torr; n_D^{20} : 1.5872, 1.8 g rotbraunes Öl, Sdp. 183–185°/1.5 Torr; n_D^{20} : 1.5665, 1.1 g rotbraunes Öl, Sdp. 194–197°/1.2 Torr; n_D^{20} : 1.5830, 10.6 g gelbes, stark viskoses Produkt, Sdp. 214–215°/2.0 Torr.

* Dieser Versuch wurde am 5. 10. 1959 nachgetragen.

Sekundärreaktion von Acyl-I-Verbindungen

Umsetzung von Acetyl-I mit Methylmagnesiumjodid: Einer aus 0.73 g (0.03 Mol) Magnesium und 4.26 g (0.03 Mol) *Methyljodid* in 20 ccm absol. Äther bereiteten Grignard-Lösung läßt man unter Stickstoff und bei Raumtemperatur eine Lösung von 5.2 g (0.02 Mol) *Acetyl-I* in 30 ccm absol. Äther zutropfen, erhitzt die gelbgrüne Lösung 1.5 Stdn. auf dem Wasserbad zum Sieden und gießt nach dem Abkühlen in einen mit 150 ccm 10-proz. NH_4Cl -Lösung gefüllten Scheidetrichter. Nach Zugabe von 70 ccm Benzol wird ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt und die wäßr. Schicht mit Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzollösungen werden mit NH_4Cl -haltigem Wasser und darauf mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Filtrieren unter Stickstoff i. Vak. bis zum Öl eingengt. Die anschließende Destillation i. Vak. unter Stickstoff ergibt nach einem geringen Vorlauf 4.4 g (84.5% d. Th.) eines grünlichgelben Öls vom Sdp. $116-117^\circ/1.2$ Torr, das bei nochmaliger Destillation bei $113-114^\circ/1.0$ Torr siedet. n_D^{20} : 1.5731.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Mn}$ (276.1) Ber. C 52.19 H 4.75 Gef. C 51.80 H 5.10

Dehydratisierung: 3 g des Carbinols werden mit einigen Kristallen KHSO_4 unter Stickstoff $1/2$ Stde. im Ölbad auf 200° erhitzt. Das hierbei erhaltene Rohprodukt wird i. Vak. unter Stickstoff destilliert. Gelbes Öl, Sdp. $88.5^\circ/0.6$ Torr. n_D^{20} : 1.5910.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Mn}$ (258.1) Ber. C 55.83 H 4.29 Gef. C 55.90 H 4.40

Umsetzung von Acetyl-I mit Äthylmagnesiumbromid: 10.4 g (0.04 Mol) *Acetyl-I*, gelöst in 50 ccm absol. Benzol, läßt man einer aus 1.46 g (0.06 Mol) Magnesium und 6.54 g (0.06 Mol) *Äthylbromid* in 30 ccm absol. Äther bereiteten Grignard-Lösung zutropfen. Es wird dann noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlen mit 10-proz. NH_4Cl -Lösung zersetzt, mit Benzol extrahiert und in bereits beschriebener Weise aufgearbeitet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 13 g eines rotgelben Öles, das bei der Destillation i. Vak. unter Stickstoff neben geringen Mengen Vor- und Nachlauf 9.8 g (84.5% d. Th.) einer gelben, zähflüssigen Verbindung vom Sdp. $129-130^\circ/1.7$ Torr ergibt. n_D^{20} : 1.5680.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Mn}$ (290.2) Ber. C 53.80 H 5.21 Gef. C 54.10 H 5.20

Dehydratisierung: Man erhitzt 3 g des Carbinols $1/2$ Stde. unter Stickstoff mit etwas KHSO_4 auf 200° . Die anschließende Destillation i. Vak. unter Stickstoff liefert ein gelbes Öl vom Sdp. $103^\circ/0.8$ Torr. n_D^{20} : 1.5870.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Mn}$ (272.2) Ber. C 57.37 H 4.81 Gef. C 57.20 H 4.80

Umsetzung von Acetyl-I mit Phenylmagnesiumbromid: Eine aus 1.46 g (0.06 Mol) Magnesium und 9.4 g (0.06 Mol) *Brombenzol* in 30 ccm absol. Äther bereitete Grignard-Lösung wird tropfenweise mit einer Lösung von 10.4 g (0.04 Mol) *Acetyl-I* in 50 ccm absol. Benzol versetzt und dann 2 Stdn. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, abgekühlt, mit 10-proz. NH_4Cl -Lösung zersetzt und mit Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzollösungen werden mit Wasser gewaschen, das Lösungsmittel wird nach dem Trocknen mit Natriumsulfat unter Stickstoff im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Das zurückbleibende rotgelbe Öl wird unter Stickstoff bei 1.0 Torr destilliert. Es geht zunächst eine geringe Menge Biphenyl über, das in der Vorlage erstarrt, dann folgen 11.6 g (86% d. Th.) eines gelben, zähflüssigen Öls vom Sdp. $168-170^\circ$, das nochmals destilliert wird: Sdp. $182-183^\circ/2.8$ Torr; n_D^{20} : 1.6116.

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Mn}$ (338.2) Ber. C 60.37 H 4.47 Gef. C 59.90 H 4.60

Dehydratisierung: Man erhitzt das Carbinol $1/2$ Stde. unter Stickstoff mit etwas KHSO_4 auf 200° und destilliert das gelblichgrüne Öl i. Vak. unter Stickstoff: Gelbes Öl, Sdp. $128^\circ/0.4$ Torr; n_D^{20} : 1.6227.

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Mn}$ (320.2) Ber. C 63.76 H 4.09 Gef. C 64.10 H 4.20

Umsetzung von Benzoyl-I (vom Schmp. 120–121°) mit Methylmagnesiumjodid: 0.24 g (0.01 Mol) Magnesium werden mit 1.75 g (0.012 Mol) *Methyljodid* in 15 ccm absol. Äther in der üblichen Weise zur Grignard-Verbindung umgesetzt. Danach gibt man tropfenweise eine Lösung von 2.18 g (0.007 Mol) *Benzoyl-I* in 40 ccm absol. Benzol hinzu, erhitzt noch 1½ Stdn. auf dem Wasserbad zum Sieden und zersetzt nach dem Abkühlen mit 150 ccm verd. Salzsäure. Die Aufarbeitung erfolgt in der bereits beschriebenen Weise. Neben einer geringen Menge Ausgangssubstanz wird das Carbinol nach dem Umkristallisieren aus Petroläther in hellgelben Kristallen vom Schmp. 70–71.5° erhalten.

$C_{17}H_{15}O_4Mn$ (338.2) Ber. C 60.37 H 4.47 Gef. C 60.60 H 4.50

Umsetzung von Benzoyl-I (vom Schmp. 57–58.5°) mit Methylmagnesiumjodid: Einer aus 0.44 g (0.018 Mol) Magnesium und 2.56 g (0.018 Mol) *Methyljodid*, in 20 ccm absol. Äther bereiteten Grignard-Lösung läßt man 3.86 g (0.012 Mol) *Benzoyl-I*, in 50 ccm absol. Benzol gelöst, zutropfen, erhitzt noch 1½ Stdn. zum Sieden und arbeitet nach dem Zersetzen mit verd. Salzsäure in beschriebener Weise auf. Das als braunes Öl anfallende Rohprodukt wird unter Stickstoff i. Vak. destilliert: 2.6 g (64% d. Th.) gelbes, zähflüssiges Öl vom Sdp. 153 bis 155°/0.7 Torr; n_D^{20} : 1.6122.

Das aus dieser Verbindung durch Dehydratisierung erhaltene Produkt siedet bei 137°/0.8 Torr; n_D^{20} : 1.6229.

Somit ist das in diesem Versuch durch Umsetzung von Benzoyl-I vom Schmp. 57–58.5° erhaltene Reaktionsprodukt identisch mit dem aus der Acetyl-I-Verbindung und Phenylmagnesiumbromid dargestellten Carbinol.

Umsetzung von Benzoyl-I (vom Schmp. 120–121°) mit Phenylmagnesiumbromid: Eine aus 0.73 g (0.03 Mol) Magnesium und 4.7 g (0.03 Mol) *Brombenzol* in 20 ccm absol. Äther hergestellte Grignard-Lösung versetzt man tropfenweise unter Stickstoff mit einer Lösung von 6.45 g (0.02 Mol) *Benzoyl-I* in 40 ccm absol. Benzol. Die Grignard-Lösung wird hierzu auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und die Reaktionslösung unter Rühren zugegeben. Nach beendeter Zugabe läßt man noch 1 Stde. kochen. Dann wird abgekühlt und mit 150 ccm 10-proz. NH_4Cl -Lösung zersetzt. Das nach der Aufarbeitung erhaltene krist. Produkt schmilzt, aus Ligroin umkristallisiert, bei 119.5–121.5° (gelblichgrüne Blättchen), Ausb. 6.2 g (77.7% d. Th.).

$C_{22}H_{17}O_4Mn$ (400.3) Ber. C 66.01 H 4.28 Gef. C 66.70 H 4.60
