

Über „individuelle“ Grignard-Verbindungen*.

Von
F. Drahowzal, H. König und H. Pöll.

Aus dem Institut für chemische Technologie organischer Stoffe
der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 19. April 1955.)

Die in der Literatur angegebenen Ausbeuten bei der Herstellung „individueller“ Grignard-Verbindungen sind nicht reproduzierbar und als Nebenprodukte entstehen große Mengen von Kohlenwasserstoffen. Ein besonderer Aktivator ermöglicht es nun, auch Alkylbromide und Alkylchloride in Benzol mit Magnesium umzusetzen. Zwischen den beiden für die beobachtete Bildung von Alkan-Alkylen-Gemisch zur Diskussion stehenden Mechanismen wurde entschieden. In 1. Stufe bildet sich Grignard-Verbindung, die in 2. Stufe Alkylhalogenid zu Alkan reduziert und selbst dabei in Alkylen und Magnesiumhalogenid übergeht. Das in guter Ausbeute herstellbare „individuelle“ Phenylmagnesiumchlorid gibt mit n-Butylbromid 32% Ausbeute an Butylbenzol.

Tschelinzeff¹ stellte als erster Alkylmagnesiumhalogenide bei Abwesenheit solvatisierender Lösungsmittel her und nannte seine Produkte „individuelle“ Grignard-Verbindungen. Er setzte z. B. Propyljodid in Benzol unter Zusatz katalytischer Mengen von N-Dimethylanilin mit Magnesium um und gab Ausbeuten von 97 bis 98% an, die von uns nicht bestätigt werden können. In neuerer Zeit führten Barré und Repentigny² dieselbe Reaktion mit Äthyljodid durch. Nach ihren Angaben haben sich nach 5 bis 7 Std. 82% Äthylmagnesium-jodid gebildet.

Schlenk³ arbeitete ohne Katalysator unter dauerndem, starkem

* Herrn Prof. Dr. E. Abel zum 80. Geburtstag gewidmet.

¹ W. Tschelinzeff, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2081, 4534 (1904); **39**, 773 (1906).

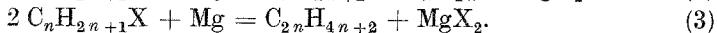
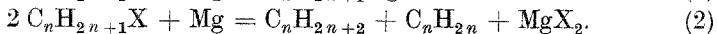
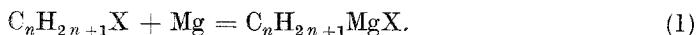
² R. Barré und J. de Repentigny, Canad. J. Res., Sect. B **27**, 717 (1949).

³ W. Schlenk jun., Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 739 (1931).

Schütteln. Nach zweimonatiger Reaktion hatten sich folgende Mengen von Alkyljodiden umgesetzt: 11% Äthyljodid, 1% Propyljodid, 96% Butyljodid. Er hat nicht angegeben, ob die Hauptprodukte tatsächlich Alkylmagnesium-jodide waren. Schlenk empfiehlt als günstiger die Barbiersche Arbeitsweise⁴, bei der die Carbonylverbindung, die in zweiter Stufe alkyliert werden soll, gleich von Anfang an zugesetzt wird. In der Literatur finden sich des öfteren Anwendungen der nach Tschelinzeff hergestellten „individuellen“ Grignard-Verbindungen, jedoch fehlt es an Angaben über Reaktionsbedingungen und Ausbeuten.

In eigenen Arbeiten wandten wir ähnliche Mengenverhältnisse und Reaktionsbedingungen wie Barré und Mitarbeiter an. Das Äthyljodid wurde innerhalb von 3 Stdn. zutropfen gelassen. Zur Nachreaktion wurde das Gemisch weitere 3 Stdn. erhitzt. Die Titration des Säureverbrauches nach Gilman⁵ ergab nur 43% Ausbeute an Grignard-Verbindung. Durch Halogen titration wurde ermittelt, daß 82% des Jods an Magnesium gebunden waren. Der von Barré und Mitarbeiter als Grignard-Ausbeute angegebene Wert entspräche unserem Gesamtumsatz an Äthyljodid. Auch durch sorgfältigste Arbeitsweise konnten die Ausbeuten an Grignard-Verbindung von uns nicht gesteigert werden.

Wir haben die nebenbei entstehenden Gase in einer Gasbürette aufgefangen und durch Gasdichtemessungen sowie Absorptionsanalyse folgende Zusammensetzung ermittelt: 48% Äthan, 48% Äthylen und 4% Butan. In seiner Menge entsprach das Gas genau jenen Äthylgruppen, die weder als Alkylmagnesiumjodid noch als unverbrauchtes Äthyljodid aufschienen. So können drei nebeneinander ablaufende Reaktionen angenommen werden, die sich durch nachfolgende Bruttogleichungen formulieren lassen:



Des weiteren wurden die Reaktionsbedingungen variiert. Auch bei geringerem apparativem Aufwand wurde keine wesentliche Verschlechterung der Ausbeuten festgestellt, solange für gute Rührung gesorgt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die von Hufford⁶ zur Aktivierung ätherischer Grignard-Ansätze empfohlenen Aluminiumhalogenide wurden von uns auch bei Darstellung „individueller“ Grignard-Verbindungen erfolgreich herangezogen. Um Friedel-Crafts-Reaktionen hintanzuhalten, muß aber ein genügend starker

⁴ P. Barbier, C. r. acad. sci., Paris 128, 110 (1899).

⁵ H. Gilman, P. D. Wilkinson, W. P. Fishel und C. H. Meyers, J. Amer. Chem. Soc. 45, 150 (1923).

⁶ R. Hufford, J. Amer. Chem. Soc. 49, 1845 (1927).

Tabelle 1.

Vers. Nr.	Abdichtungen	Schutzgas	Rührung	Mol-% Umsatz	Mol-%* EtMgJ
1	Glasschliffe	N ₂	ja	82	43 (52)
2	"	Luft	"	82	43 (52)
3	Gummi	"	"	84	42 (50)
4	Kork	"	"	84	40 (48)
5	Glasschliffe	"	nein	60	31 (52)

Elektronendonator im Überschuß zugefügt werden. Man erhält so Aktivatorgemische, mit deren Hilfe man nicht nur Alkyljodide, sondern auch Bromide und Chloride in Benzol mit Magnesium umsetzen kann. Tabelle 2 bringt qualitative Ergebnisse mit Butylhalogeniden in Benzol. Die meisten Äther sind als Elektronendonatoren zu schwach, um das Aluminiumchlorid wirksam abzubinden. Die Reaktion ist dann unübersichtlich, unter den Reaktionsprodukten findet sich Butylbenzol, aber keine *Grignard*-Verbindung.

Tabelle 2.

Aktivatoren	BuCl		BuBr		BuJ	
	HCl	BuMgCl	HBr	BuMgBr	HJ	BuMgJ
AlCl ₃ + Anisol	+	—	+	—	+	—
" + Äthyläther	+	—	+	—	+	—
" + Dioxan	+	—	+	—	+	—
" + Tetrahydrofuran	—	+	—	(+)	—	+
" + Dimethylanilin ..	—	+	—	+	—	+
" + Triäthylamin ...	—	(+)	—	+	—	+
" + Pyridin	—	+	—	+	—	(+)

Bei den in Tabelle 3 zusammengestellten Versuchen wurde die Aktivierung mit je 0,2 cm³ einer 10%igen Lösung von Aluminiumchlorid in Tetrahydrofuran durchgeführt. Wie aus den aufgefangenen Butan-Butylen-Gasmengen hervorgeht, ist bei den Umsetzungen des Butylchlorids die Reaktion (3) gegenüber (2) bevorzugt. Die Geschwindigkeitsverhältnisse zwischen den Reaktionen (2) und (3) errechnen sich für Äthyljodid zu 12:1, für Butylbromid zu 3,5:1 und für Butylchlorid zu 0,5:1.

Aus Versuch 6 ergibt sich, daß hohe Butylbromidkonzentrationen im Reaktionsgemisch die erwünschte Reaktion (1) gegenüber (2) und (3) zurücktreten lassen. Butylchlorid ist in dieser Beziehung nicht so empfindlich, wie aus Versuch 9 hervorgeht. Vergleiche zwischen den Versuchen 7

* In Klammern: Ausbeute, bezogen auf umgesetztes Alkyhalogenid.

Tabelle 3⁷.

Vers. Nr.	BuX	Zutropfzeit (Stunden)	Nachreaktion (Stunden)	Mol-% Umsatz	Mol-% C ₄ -KW	Mol-%* BuMgX
6	BuBr	0	4	90	63	9 (10)
7	"	0,5	0,25	20	6	13 (65)
8	"	3	0,25	77	35	32 (41)
9	BuCl	0	3	64	9	35 (55)
10	"	1	2	66	10	36 (55)
11	"	1	5	80	15	41 (51)
12	"	5	1	68	11	35 (51)

und 8 sowie 10 und 11 lassen erkennen, daß sowohl beschleunigte Halogenidzugabe als auch frühes Abbrechen der Reaktion die Gesamtausbeute an *Grignard*-Verbindung verschlechtert, die relative Ausbeute aber erhöht. In den 3 Std., um die Versuch 11 gegen Versuch 10 verlängert wurde, haben sich 14% Butylchlorid umgesetzt, jedoch nur 5% (also 36% dieses umgesetzten Butylchlorids) *Grignard*-Verbindung gebildet. So ist die Vermutung naheliegend, daß die Reaktionen (2) und (3) zweistufig verlaufen, wobei in erster Stufe nach (1) gebildete *Grignard*-Verbindung durch Einwirkung eines weiteren Alkylhalogenidmoleküls sich wieder zersetzen kann.

Von Johnson und Adkins⁸ ist zwar die Stabilität der Ätherkomplexe von *Grignard*-Verbindungen gegen Alkylhalogenide bei 35° festgestellt worden. „Individuelle“ *Grignard*-Verbindungen neigen aber mangels stärkerer Elektronendonatoren voraussichtlich dazu, Alkylhalogenid komplexartig anzulagern. In Analogie zur Umlagerung von Komplexen mit Carbonylverbindungen⁹ können für die Reaktion mit Alkylhalogeniden Formelbilder der Übergangsstadien aufgestellt werden. Die Reaktionen eines Äthylhalogenids seien als Beispiel gebracht.

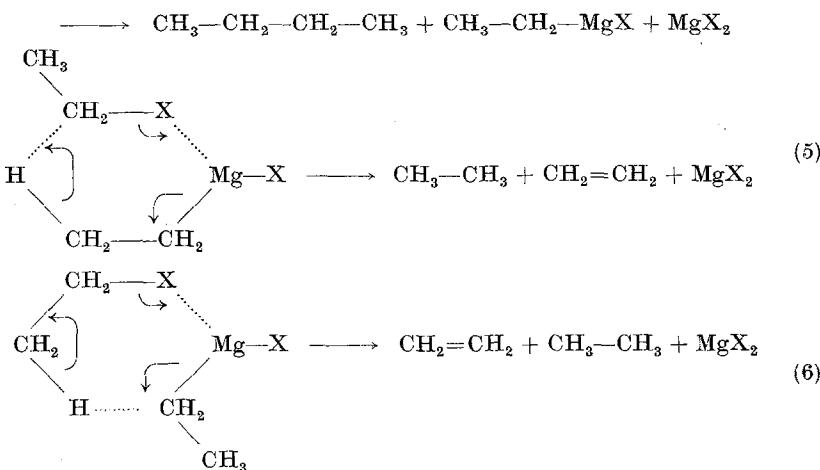
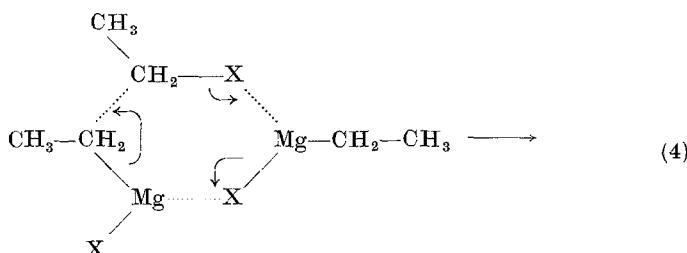
Die Reaktion (4) entspricht der Alkylierung von Carbonylverbindungen und steht für die zweite Stufe der Bruttoreaktion (3). Die Vorgänge (5) und (6) entsprechen formal der Reduktion und der Enolisierung von Carbonylverbindungen, sie führen im vorliegenden Fall zu gleichen Produkten. Im folgenden soll zwischen den beiden Formulierungen (5) und (6) der zweiten Stufe der Bruttoreaktion (2) entschieden werden.

* In Klammern: Ausbeute, bezogen auf umgesetztes BuX.

⁷ Die Daten der Tabelle 3 wurden unter Mitarbeit von P. Kondler (Diplomarbeit, Technische Hochschule Wien, 1955) erhalten.

⁸ G. O. Johnson und H. Adkins, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 1943 (1932).

⁹ P. Pfeiffer und H. Blank, J. prakt. Chem. **153**, 243 (1939). — H. Shine, J. Chem. Soc. London **1951**, 8. — C. G. Swain und H. Boyles, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 870 (1951). — R. N. Haszeldine, Angew. Chem. **66**, 693 (1954). — F. Drahowzal und H. König, Mh. Chem. **85**, 654 (1954).



„Individuelles“ Phenylmagnesiumchlorid ist leichter und mit besseren Ausbeuten zu gewinnen als die entsprechenden aliphatischen Verbindungen¹⁰, da die Reaktionen (5) und (6) mangels reaktionswilliger β -Wasserstoffatome nicht stattfinden. Die der Reaktion (4) entsprechende Diphenylbildung tritt nur in geringem Umfang auf, so daß überschüssiges Chlorbenzol als Lösungsmittel dienen kann. Bei Aktivierung mit einem Gemisch katalytischer Mengen von Brombenzol und Aluminiumchlorid in etwas Tetrahydrofuran startet die Reaktion schon nach einer Minute, ohne Tetrahydrofuran kommt sie erst nach einer Stunde in Gang.

Wird „individuelles“ Phenylmagnesiumchlorid mit Butylbromid zur Reaktion gebracht, so kann entsprechend (4) unter Ausbildung einer neuen C—C-Bindung Butylbenzol entstehen. Die Reaktion (5) ist nicht möglich, da die Grignard-Verbindung diesfalls keinen reaktionswilligen β -Wasserstoff besitzt; dagegen könnte entsprechend (6) Butylen und Benzol gebildet werden, da diesfalls ein β -Wasserstoff des Butylbromids mit dem Mg-tragenden Kohlenstoff des Phenylrestes reagieren würde.

Nach fünfstündiger Reaktion beim Siedepunkt der Mischung wurden die gebildeten Reaktionsprodukte bestimmt. Neben 32% Butylbenzol

¹⁰ A. Weißenborn (I. G. Farbenindustrie), D. R. P. 660 075 und 697 420.

war in 22% Ausbeute ein Gasgemisch entstanden, das aus gleichen Teilen Butan und Butylen bestand. Das Butan kann nur der Reaktion (2) zwischen 2 Molen Butylbromid und 1 Mol des bei der Herstellung von Phenylmagnesium-chlorid unvollständig umgesetzten Magnesiums entstammen. Da die Bildung von Butan auch die Bildung äquimolarer Mengen von Butylen bedingt, ist kein überschüssiges Butylen entstanden, wie es eine Reaktion zwischen Butylbromid und Phenylmagnesium-chlorid analog (6) erfordern würde.

Da eine Reaktion entsprechend der Formulierung (6) nicht aufgetreten ist, kann angenommen werden, daß eine solche auch bei der Herstellung aliphatischer „individueller“ *Grignard*-Verbindungen nicht erfolgt. Die Bildung von Alkan und Alkylen dürfte folglich, soweit sie nicht radikalischen Mechanismen entstammt, nicht auf eine Halogenwasserstoff-Abspaltung (6), sondern auf eine Reduktion des Alkylhalogenids durch *Grignard*-Verbindung (5) zurückzuführen sein.

Bei aliphatischen „individuellen“ *Grignard*-Verbindungen Benzol durch andere nicht solvatisierende Lösungsmittel zu ersetzen, stößt auf Schwierigkeiten. In Alkylbenzolen nimmt trotz komplexer Bindung des Aluminiumchlorids die *Friedel-Crafts*-Reaktion überhand. So konnte aus einem mit n-Hexylchlorid in Toluol durchgeführten Ansatz 45% Hexan-Hexen-Gemisch und 10% Hexyltoluol, aber keine *Grignard*-Verbindung isoliert werden. Heptan als Reaktionsmedium hat den Nachteil, daß die Reaktionszeit gegenüber Benzol auf das 4- bis 5fache verlängert wird.

Experimenteller Teil.

Versuche 1 bis 5: Die in Tabelle 1 angeführten Reaktionsbedingungen wurden variiert. Ein Kolben mit 200 mMolen Benzol, 40 mMolen Mg-Spänen und 2 mMolen N-Dimethylanilin wurde in ein Wärmebad von 90° getaucht. Innerhalb von 3 Stdn. wurden 40 mMole Äthyljodid zugetropft, weitere 3 Stdn. wurde ausreagieren gelassen.

Nach dem Auskühlen wurde das Produkt in einen Meßkolben geschwemmt, jedoch so, daß restliche Mg-Späne möglichst im Reaktionsgefäß blieben. Da wohl das an Mg gebundene Alkyl vollständig, das an Mg gebundene Halogen aber nur unvollständig in den Meßkolben übergeführt worden war, wurde der restliche Kolbeninhalt (Mg -Späne und MgJ_2) mit verd. Schwefelsäure zersetzt und die währ. Lösung in einen zweiten Meßkolben übergeführt. Die Werte der Halogentitration beider Kolbeninhalte wurden addiert.

Die entstandenen Gase wurden in einer an den Rückflußkübler angeschlossenen Gasbürette aufgefangen. Anfangs- und Endvolumen wurden bei siedendem Kolbeninhalt abgelesen. Zur Gasdichtemessung vor und nach der Absorptionsanalyse diente ein mit zwei Flüssigkeiten (währ. Kochsalzlösung und Benzylalkohol) beschicktes Differentialmanometer. Als Absorptionsflüssigkeit für Äthylen wurde mit Silbersulfat aktivierte konz. Schwefelsäure verwendet. Der aus dem Kübler und dem Verbindungs-schlauch mitgeschleppte Stickstoff (bzw. Luft) wurde bei der Auswertung der Analyse berücksichtigt.

Versuche 6 bis 8: In einem 50-ccm-Erlenmeyerkolben mit Magnetrührung und Rückflußkühler wurden 160 mMole Benzol, 40 mMole Magnesiumspäne und 0,2 ccm einer 10%igen Lösung von Aluminiumchlorid in Tetrahydrofuran vorgelegt und 40 mMole n-Butylbromid während der in Tabelle 3 angegebenen Zeit zugetropft.

Die Vorbereitung zur Analyse der Produkte erfolgte wie oben, nur wurde das Reaktionsgefäß statt mit Äthyläther mit absol. Tetrahydrofuran ausgeschwemmt, das eine bessere Lösefähigkeit für $MgBr_2$ zeigt. Das trotzdem im Kolben zurückgebliebene $MgBr_2$ wurde mit Aceton von den Spänen gelöst und im zweiten Meßkolben mit Wasser aufgefüllt. Die nicht umgesetzten Mg-Späne wurden zur Kontrolle der übrigen Resultate zurückgewogen. Als Absorptionsflüssigkeit für Butylen diente 87%ige Schwefelsäure. Auf die gebildete Oktanmenge [also das Ausmaß der Reaktion (3)] wurde allerdings nur aus dem umgesetzten Butylhalogenid (aus ionogenem Halogen oder verbrauchtem Mg berechnet) geschlossen, das weder als *Grignard*-Verbindung⁵ noch als Butan-Butylen-Gemisch aufschien.

Versuche 9 bis 12: Durchführung wie zuvor, jedoch wurden an Stelle von Butylbromid 40 mMole Butylchlorid eingesetzt.

„Individuelles“ Phenylmagnesiumchlorid.

0,25 Mole Mg-Pulver wurden mit 0,25 Molen Chlorbenzol und 0,01 Mol Brombenzol versetzt und mit 1 ccm einer 10%igen Lösung von Aluminiumchlorid in Tetrahydrofuran aktiviert. Nach dem Start der Reaktion wurden weitere 0,75 Mole Chlorbenzol als Verdünnungsmittel zugegeben. Nach 6 Stdn. Reaktionsdauer unter Rühring bei heftigem Sieden hatten 78% des eingesetzten Mg-Pulvers zu Phenylmagnesiumchlorid und 10% unter Bildung von Diphenyl reagiert.

Butylbenzol: In eine so dargestellte siedende benzolische Aufschämmung von Phenylmagnesiumchlorid wurden 0,25 Mole n-Butylbromid eintropfen gelassen. Die entweichenden Gase wurden in einer Gasbürette aufgefangen und wie bei früheren Versuchen analysiert. Nach 5 Stdn. wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, mit verd. Schwefelsäure zersetzt und die organische Schicht in üblicher Weise durch Destillation aufgearbeitet. Das Butylbenzol ging bei 59 bis 62°/11 mm über.